



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA SOBRE A SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE BORO

Leandro Luiz dos Santos

RIO DE JANEIRO
AGOSTO DE 2013



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM DE ALTA
ENERGIA SOBRE A SINTERIZAÇÃO DO CARBETO
DE BORO

Leandro Luiz dos Santos

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador:

Celio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro

Agosto de 2013

ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA SOBRE A
SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE BORO

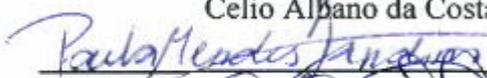
Leandro Luiz dos Santos

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:



Celio Albano da Costa Neto, Ph.D.



Paula Mendes Jardim, D.Sc.



Pedro Augusto de Souza Lopes Cosentino, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
AGOSTO DE 2013

Dos Santos, Leandro Luiz

Estudo do efeito da moagem de alta energia sobre a sinterização do carbetto de boro/ Leandro Luiz dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

IX, p. 29,7 cm.

Orientador: Celio Albano da Costa Neto.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 98.

1. Carbetto de boro. 2. Moagem. 3. Sinterização. 4. Contaminação.

I. Neto, Celio Albano da Costa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Título

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo apoio, carinho e por terem me ensinado a priorizar a educação em minha vida.

Ao meu orientador do Projeto de Graduação Prof. Celio Costa pela paciência, incentivo e ensinamentos durante toda minha trajetória neste projeto.

Ao meu orientador acadêmico Prof. Luiz Carlos (Lula) e ao Prof. Ericksson Almendra por terem investido parte do seu precioso tempo me apontando o caminho certo para atingir o sucesso acadêmico, profissional e pessoal.

A todos os docentes, técnicos e funcionários do Departamento de Metalurgia e Materiais.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À CAPES pela oportunidade de ter cursado intercâmbio.

A todos os meus colegas de turma, calouros, veteranos e funcionários da Escola Politécnica que direta ou indiretamente contribuíram para o meu sucesso, em especial a Mateus Duarte, Ricardo Barros, Victor Santos e Leonardo Malheiro, pelos momentos de brincadeira e seriedade.

Aos meus amigos Leonardo Santos, Marcos Paulo, Felipe Araujo, Diego da Silva, Ronaldo Júnior e Caio Giannini por terem entendido minha ausência e, acima de tudo, por toda a diversão.

À Tainá Oliveira por todo o incentivo.

Thanks to my friends of Global Living & Learning Community, SHPE and NCA&T University. Aggie Pride!

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

ESTUDO DO EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA SOBRE A SINTERABILIDADE DO CARBETO DE BORO

Leandro Luiz dos Santos

Agosto/2013

Orientador: Celio Albano da Costa Neto

Curso: Engenharia de Materiais

Este trabalho visou estudar o impacto da moagem de alta energia na sinterização material cerâmico carbeto de boro (B_4C). Foram usados dois aditivos de sinterização, o boro amorfo (1%) e o carbeto de cromo (2%). Foi então avaliado o efeito de três tempos de moagem de alta energia (1h, 2h e 2,5h) e de dois meios de moagem (água bidestilada e álcool isopropílico) sobre o aumento da área superficial específica do B_4C .

Os ciclos de sinterização utilizados tiveram temperatura de patamar de 2125, 2137, 2150 e 2200°C. Foram utilizadas atmosferas de Ar, N_2 e He. Foi verificado que o revestimento dos copos de moagem se desgastaram com o tempo de uso e, portanto, o carbeto de boro foi contaminado. Como o copo de moagem é feito de aço inoxidável, o pó cerâmico foi contaminado por elementos tais como Ferro, Níquel e Cromo, que por sua vez prejudicaram a sinterização.

A fim de identificar todos os elementos contaminantes, foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. Para quantificar os contaminantes metálicos foi realizada análise de Absorção Atômica. A partir disso, este trabalho relacionou a variação do teor da contaminação com o tempo de moagem e, portanto, o efeito da moagem sobre a sinterização do B_4C .

Palavras-chaves: Sinterização, Carbeto de boro, Moagem, Contaminação.

Abstract of Senior Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the Materials Engineer degree .

PROCESSING OF BORON CARBIDE USING METALLIC CARBIDES AS SINTERING ADDITIVES

Leandro Luiz dos Santos
August/2013

Advisor: Celio Albano da Costa Neto

Major: Materials Engineering

This work evaluated the sinterability of the ceramic material boron carbide (B_4C) additivated with amorphous boron (1%) and chrome carbide (2%). To achieve this goal, B_4C was high energy milled for different periods of time (1h, 2h and 2,5h) in two different milling means (bidistilled water and isopropyl alcohol) to evaluate the increment of specific surface area.

The maximum temperatures of applied thermal cycles were 2398, 2410 and 2423 K. The gases applied for conventional sintering atmospheres were Ar, N_2 and He. During this work, it was observed the internal coating of the milling jar got wasted and, therefore, the more boron carbide powder was milled, the more it got contaminated. As the milling jar was made of stainless steel, the boron carbide powder got contaminated by elements such as Iron, Nickel and Chromium. Due to contamination, the sintered samples weren't able to reach high densities.

In order to detect which elements contaminated the boron carbide powder, it was accomplished a Scanning Electronic Microscopy analysis on the sintered samples. Atomic absorption spectroscopy was accomplished to quantify metallic elements on the contaminated powder. Afterwards, this work linked the contamination content to the high energy milling conditions and to its consequence over sinterability of B_4C .

Keywords: Sintering; Boron carbide; Milling; Contamination.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. O carbetto de boro.....	4
2.2 Síntese do carbetto de boro	7
2.3 Processamento	8
2.1.3. Moagem.....	8
2.3.2. Homogeneização e prensagem	11
2.3.2. Sinterização e Densidade	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1. Moagem de alta energia (moinho planetário).....	17
3.2. Homogeneização no moinho de bolas	18
3.3. Composição e condições de moagem dos materiais.....	19
3.4. Análise física dos pós.....	20
3.5. Prensagem	21
3.6. Condições de sinterização	23
3.6.1. Controle de temperatura e pressão.....	23
3.7. Corte e acabamento.....	26
3.8. Ensaio de densidade por Arquimedes	28
3.9. Difração de Raios-X	28
3.10. Lavagem em ácido	29
3.11. Quantificação de contaminantes metálicos por lavagem em HCl	32
3.12. Microscopia ótica e eletrônica.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Especificação das matérias-primas	36
4.2. Caracterização de superfície e medida de densidade a verde.....	38
4.3. Difração de Raios-X	42
4.4. Densidade geométrica pós-sinterização	48
4.5. Densidade pelo método de Arquimedes.....	51
4.6. Densidade, perda de massa e contração das amostras	54
4.6.1. Ciclo de Sinterização N°1	57

4.6.2. Ciclo de Sinterização N°2	59
4.6.3. Ciclo de Sinterização N°3	61
4.6.4. Ciclo de Sinterização N°4	63
4.6.5. Ciclo de Sinterização N°5	65
4.6.6. Ciclo de Sinterização N°6	67
4.7. Lavagem ácida.....	69
4.8. Contaminação e data de moagem	71
4.9. Lupa Nikon.....	72
4.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
5. CONCLUSÕES	95
6. REFERÊNCIAS	97

1. INTRODUÇÃO

Materiais que possuem propriedades, etapas de processamento e aplicações similares são agrupados em famílias e, portanto, os materiais de engenharia podem ser classificados em seis grandes famílias: metais, polímeros, elastômeros, cerâmicos, vidros e os híbridos, também conhecidos como conjugados ou compósitos, conforme ilustrado na Figura 1.1. [1]

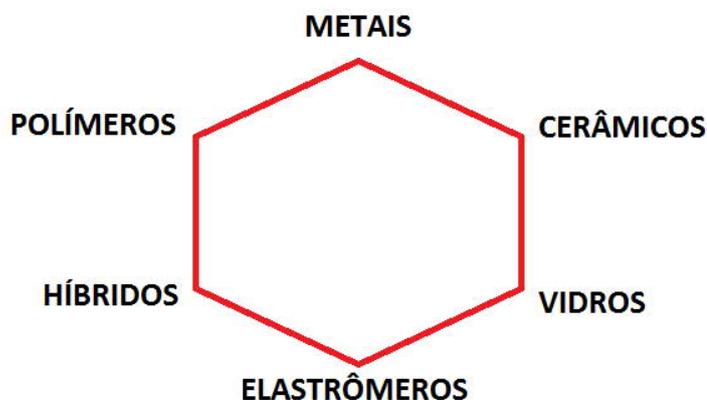


Figura 1.1: Famílias de materiais aplicados na engenharia. Adaptado de Ashby (2005) [1].

Subentendidas nas propriedades estão variáveis como composição química, ligação química, processamento e microestrutura e entre estes três parâmetros, a ligação química é o mais semelhante entre materiais da mesma família: materiais metálicos, sejam puros ou ligas, possuem seus átomos unidos por ligações metálicas. Nos cerâmicos e vidros ocorrem ligações de caráter covalente e/ou iônico, sendo a maioria dos casos de ligações intermediárias. Em polímeros e elastômeros há ligações covalentes unido os átomos das cadeias principais e ligações secundárias intercadeias. Nos híbridos podem ocorrer todas as ligações químicas ditas até agora, e, até mesmo, ligações físicas como ancoragem entre superfícies, entre outros fenômenos de união em que não haja interação eletrônica.

Acerca dos materiais cerâmicos, que são a base do estudo deste trabalho, é possível afirmar que são resultantes da combinação de elementos metálicos e não metálicos ou semi metálicos e ametálicos, cujas ligações interatômicas não são puramente iônicas nem

puramente covalentes, mas sim de caráter misto, o qual é dado pela diferença de eletronegatividade dos elementos.

Em geral, os cerâmicos possuem perfis similares de propriedades como explicado a seguir:

- 1) As ligações iônicas-covalentes conferem baixa condutividade elétrica e térmica, pois os elétrons não tomam parte da condução, podendo existir apenas a condução através de fônons, que pode ser muito baixa ou atingir valores altíssimos, como no diamante, SiC, BeO e AlN, que conduzem calor mais rápido do que o cobre a temperatura ambiente [2].
- 2) Por ser direcional e muito forte, a ligação predominantemente covalente possui restrições eletrostáticas e não permite a movimentação de discordâncias, resultando em fragilidade, alto grau de dureza, alto módulo de elasticidade, considerável resistência mecânica e alto ponto de fusão [2].
- 3) Devido a natureza da ligação covalente, cerâmicos covalentes não têm uma estrutura extremamente empacotada, logo possuem baixa densidade e baixa expansão térmica, pois o aumento da amplitude de vibração atômica é acomodada pelo vazio dentro da estrutura do composto. Além de tudo, a maioria dos cerâmicos têm boa resistência à ataques químicos (corrosão) [2].

Basicamente as cerâmicas podem ser classificadas em tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais são produzidas a partir de matérias primas que ocorrem naturalmente no meio ambiente, tais como os minerais argilosos. Após a adição de água, esses minerais podem obter comportamento plástico e assim moldados em diferentes formas. Posteriormente são colocados para secar ao sol ou queimados em uma chama de alta temperatura, resultando no endurecimento da cerâmica.

Este trabalho trata do processamento do Carbetto de Boro (B_4C) que está inserido no grupo das cerâmicas avançadas com aplicações estruturais, que são produzidas a partir da manipulação da composição e da granulometria da matéria prima que formará o corpo cerâmico, que por sua vez é submetido a um processo controlado de queima para poder atingir alto desempenho em uma ou mais propriedades que sejam destinadas a cumprir uma dada aplicação.

A literatura internacional de B_4C é bastante extensa. Certos países detêm uma grande variedade de matérias-primas, como diferentes granulometrias. A obtenção desses produtos no Brasil é complexa e o foco deste trabalho é dar continuidade a estudos feitos anteriormente no país.

No Brasil, o B_4C começou a ser estudado em São Paulo em 1994 por Melo [3], que dedicou sua tese de doutorado à sinterização por prensagem a quente usando carbono como aditivo. Em 2006, Cosentino [4] desenvolveu o processamento de B_4C da marca ESK por prensagem a quente, utilizando carbeto de vanádio (VC) e carbeto de cromo (Cr_3C_2) como aditivos. Em 2009, Menezes [5] desenvolveu B_4C sem fazer uso de prensagem a quente, utilizando boro amorfo como aditivo de sinterização.

Menezes, no entanto, trabalhou com o B_4C da marca H.C. Starck, que possui granulometria mais fina e é mais caro do que o ESK usado por Cosentino. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi combinar a sinterização convencional com o B_4C de marca ESK a fim de baratear a produção deste cerâmico. No entanto, o B_4C ESK possui granulometria grosseira e baixa sinterabilidade. Portanto, para atingir o objetivo deste estudo foi preciso otimizar o processo de moagem de alta energia para aumentar a área superficial das partículas do B_4C ESK, e assim aumentar sua sinterabilidade.

Ao mesmo tempo em que aumentou a área superficial das partículas cerâmicas, o processo de moagem desgastou as paredes do copo de moagem, adicionando elementos metálicos à composição química do B_4C . Dessa forma, este estudo teve o objetivo de avaliar tanto o efeito da reatividade das partículas quanto da contaminação sobre o comportamento do B_4C na sinterização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O carbeto de boro

O carbeto de boro (B_4C) é um composto com ligações covalentes, alto ponto de fusão ($2427^\circ C$), baixa densidade ($2,52 \text{ g/cm}^3$) e uma seção transversal com alta absorção de nêutrons, sendo considerado o terceiro material mais duro, tendo dureza Vickers de 3770 kg/mm^2 , perdendo apenas para o diamante e para o nitreto de boro. No entanto, apresenta a desvantagem de ter um processamento extremamente difícil, requerendo pós finos e aditivos para atingir altas densidades na sinterização, a qual é feita em altas temperaturas e atmosfera controlada. O carbeto de boro é um material muito caro, razão pela qual é empregado somente em condições muito severas [6] [7] [8]. O carbeto de boro na forma de pó (ou particulado), a matéria prima do produto, está mostrado na Figura 2.1.



Figura 2.1: Pó de carbeto de boro.

O carbeto de boro possui alta capacidade de absorver nêutrons e, por isso, ele é utilizado nas barras de controle dos reatores nucleares. Outras aplicações são provenientes de sua elevada dureza, como por exemplo em anteparas de blindagem balística e coletes para uso corporal, onde elevado desempenho é necessário. O B_4C também é encontrado em produtos refratários e em fibras para materiais compósitos; adicionalmente ele é um semicondutor em altas temperaturas que, potencialmente, pode ser empregado em aplicações eletrônicas futuras [9]. Um sumário das propriedades do B_4C pode ser visto na Tabela 2.1, onde se verifica a combinação de algumas delas, como elevada dureza, alto

módulo elástico e baixa densidade. Exemplo da aplicação em proteção balística individual pode ser vista na Figura 2.2.

Tabela 2.1: Propriedades do B4C [11].

Densidade (g.cm ⁻³)	2.52
Ponto de Fusão (°C)	> 2400
Dureza (Knoop 200g) (kg.mm ⁻²)	3770
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{-1/2})	2,9-3,7
Condutividade térmica (a 25°C) (W/m.K)	42
Coefficiente de expansão térmica (x 10 ⁶ °C ⁻¹)	4-8
Módulo de Cisalhamento (GPa)	158-188
Módulo de Young (GPa)	360-460



Figura 2.2: Exemplo de aplicação do Carbeto de Boro em proteção individual.

A estrutura do carbeto de boro está ilustrada na Figura 2.3, podendo ser descrita pela região vermelha e, alternativamente, pela região azul. A região vermelha a estrutura do B_4C é um retículo cristalino romboédrico de simetria trigonal (grupo espacial $R\bar{3}m$) cujos vértices são icosaedros de 12 átomos de boro. Adicionalmente, há uma cadeia linear de 3 átomos de carbono que liga os vértices superior e inferior ao longo do eixo romboédrico (111). Portanto, a célula unitária do carbeto de boro possui 15 átomos correspondendo ao $B_{12}C_3$. Uma forma alternativa de descrever a estrutura do carbeto de boro a seguinte: um reticulado hexagonal (região azul) baseado em uma célula unitária não primitiva, na qual o eixo [0001] do reticulado hexagonal corresponde à direção romboédrica [111]. Os parâmetros de rede do reticulado romboédrico do carbeto de boro são $a = 5.16 \text{ \AA}$ e $\alpha = 65.7^\circ$, e os parâmetros do reticulado hexagonal são $a = 5.60 \text{ \AA}$ e $c = 12.07 \text{ \AA}$ [10].

Como consta no diagrama de fases do carbeto de boro, visto na Figura 2.4, a solução sólida do B_4C é homogênea (ou monofásica) de aproximadamente 8% até 20% em número de átomos de carbono, e a composição do ponto de fusão em equilíbrio termodinâmico com o líquido a 2450° é 18.4 at % [10].

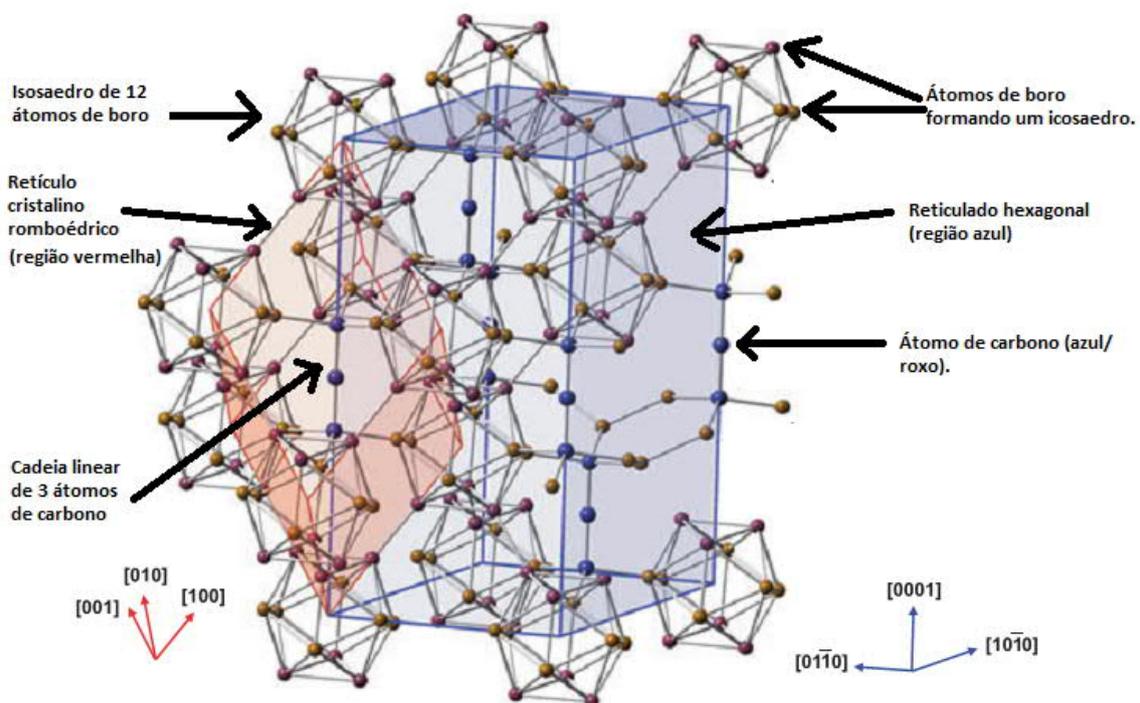


Figura 2.3: Célula unitária do carbeto de boro mostrando correlação entre a célula unitária romboédrica (vermelha) e a hexagonal (azul). Adaptado de Domnich et al. (2011).

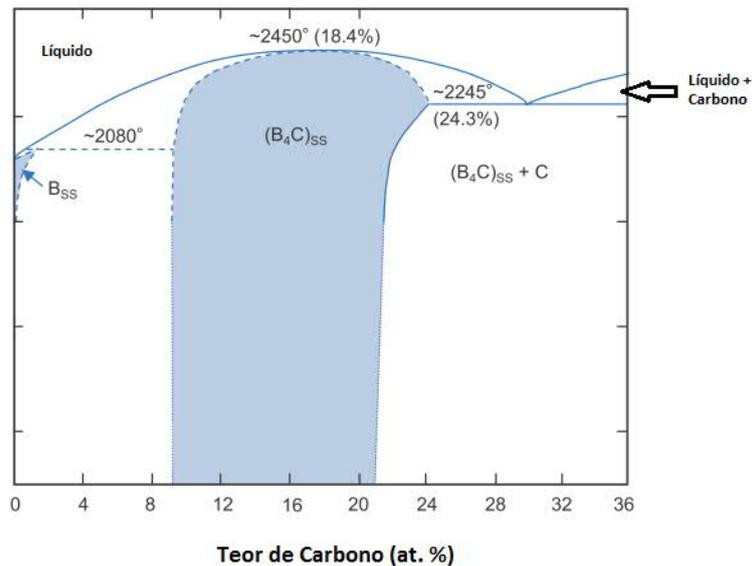
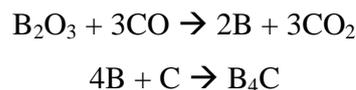


Figura 2.4: Diagrama de fase do carbeto de boro. Adaptado de Domnich et al. (2011). [10]

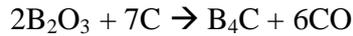
2.2. Síntese do Carbeto de Boro

Para sintetizar o B_4C , são levadas pastilhas com a mistura B_2O_3 -C ao interior de um forno Acheson cuja zona central alcança 2200-2500°C e resulta em um composto de estequiometria aproximada à de $B_{4.3}C$, contendo uma pequena percentagem de grafite livre. Posteriormente, o produto é submetido à britagem e moagem para atingir granulometria apropriada e, em seguida, é submetido à lixiviação ácida para eliminar as impurezas oriundas da moagem. [11].

Dentro da faixa de 2200-2500°C mencionada anteriormente, o carbeto de boro se origina da redução do anidrido de boro com carbono, dada por dois estágios:



Sendo a equação geral do processo, que é fortemente endotérmico ($\Delta H = 1812 \text{ kJ/mol}$ ou 9.1 kWh/kg) mostrada a seguir:



2.3. Processamento

2.3.1. Moagem

O pó é constituído por partículas, que por sua vez são unidades discretas e sólidas do material. Uma partícula pode conter uma ou mais fases cristalinas e poros internos e dependendo da natureza superficial das partículas e do meio de distribuição, elas podem se manter dispersas, formarem aglomerados (fracamente ligadas) ou agregados (fortemente ligadas) [11].

As partículas cerâmicas também podem diferir em formato por causa da natureza da rede cristalina de cada uma e pelo método de fabricação do pó. Partículas podem ter geometria esférica, equiaxial, em forma planificada, de fibra ou agulhas. Microscopia ótica ou eletrônica de varredura possibilita a observação e caracterização do formato das partículas. Podemos definir um coeficiente de anisotropia que corresponde à razão entre o maior tamanho da partícula e o menor. Partículas com alto coeficiente de anisotropia têm menor tendência a se empacotarem resultando em estruturas porosas. Entretanto, é possível tirar vantagem da orientação preferencial dessas partículas para obter propriedades (mecânicas, magnéticas, etc) reforçadas em uma direção particular [12].

Para maximizar a densidade relativa do produto cerâmico é necessário otimizar os parâmetros de processo que afetaram o tamanho, geometria, distribuição e compactação das partículas do pó, como moagem, homogeneização e pressão de prensagem.

As superfícies possuem maior energia e, por isso, as partículas cerâmicas tendem a se aglomerar através de forças de Van der Waals no sentido de reduzi-las. Os aglomerados, se ocorrerem, aumentam a heterogeneidade no empacotamento das partículas durante a conformação, o que pode resultar em contração diferenciada durante a sinterização e numa população de poros bimodal, por exemplo. A eliminação de aglomerados e agregados requer um estágio preliminar de desaglomeração chamado moagem [12].

A distribuição de tamanho de partícula desejada é obtida através da etapa de moagem. O diâmetro médio das partículas depende da técnica de moagem utilizada, das características dos corpos moedores (material, formato e tamanho), tempo de moagem,

meio de moagem (moagem a seco, a úmido, utilização ou não de dispersantes e/ ou meio não aquoso) e a razão entre a carga dos corpos moedores e a massa do pó.

Neste estágio as partículas são reduzidas, pela combinação de impacto, compressão, abrasão e atrito que por sua vez é normalmente realizada em recipientes cilíndricos, chamados moinhos tubulares. Dentro deles há corpos moedores, que se movem dentro do moinho e se chocam contra as partículas causando o desgaste necessário para dividi-las em outras menores [13].

Os corpos moedores podem ser de diversos tipos como por exemplo barras, bolas, cilindros curtos ou partículas maiores do próprio material (moagem autógena). A razão entre o volume aparente dos corpos moedores e o volume interno do moinho é definido como grau de enchimento, que normalmente está entre 20 a 80%. Dentro do moinho, os corpos moedores ganham movimento através da ação rotativa, planetária, vibratória ou ainda pela agitação [13].

A moagem convencional é realizada em moinhos rotativos cilíndricos, partículas com granulometria entre 5 e 250 μm são reduzidas até tamanhos entre 10 e 300 μm . Há muitos tipos de corpos moedores existentes, dentre os quais é possível citar barras e esferas. Independente da geometria, há também corpos moedores autógenos (são feitos do mesmo material das partículas a serem cominuídas). [13] [14].

Neste trabalho foram utilizados o moinho planetário e potes de moagem cilíndricos. No moinho planetário, os potes de moagem são presos a um disco rotativo e deslocam-se em trajetória circular ao redor do eixo do disco. Simultaneamente, os potes de moagem giram em torno do próprio eixo, no sentido contrário ao da rotação do disco, como planetas em rotação e translação ao redor do sol, como pode ser visto na Figura 2.5. A rotação dos potes de moagem podem chegar a uma velocidade angular (ω_s) de até 300 rotações por minuto [15].

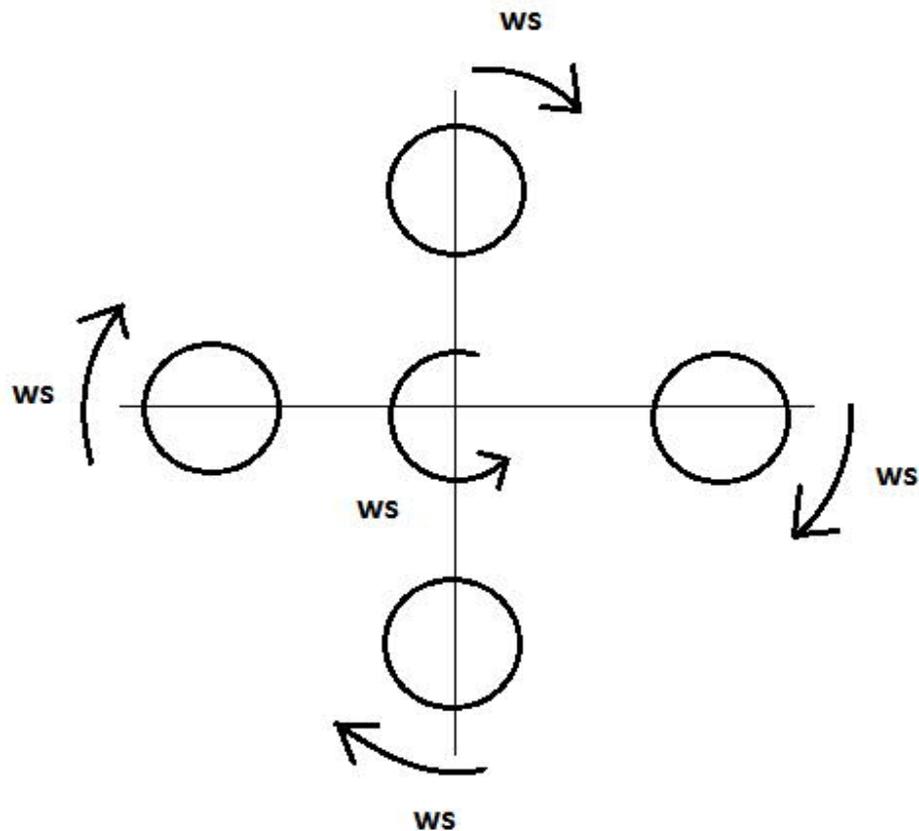


Figura 2.5: Sistema de movimentação dos copos de moagem no moinho planetário.

A moagem ultrafina, também chamada moagem de alta energia, é realizada em moinho vibratório e moinho planetário, pois permitem maior cinética, possibilitando a obtenção de partículas ultrafinas, com alta área específica e reatividade química. Partículas com essas características apresentam importantes propriedades associadas à nanoestrutura de cerâmicos densos, assim como uma melhor sinterabilidade [14].

O meio de moagem pode ser seco ou úmido. A vantagem acerca da moagem a seco é que o pó moído não precisa ser separado do líquido. Lubrificantes secos podem ser utilizados para proporcionar o livre movimento da carga durante a moagem. Na moagem a úmido a vantagem é que o líquido captura todo o pó, impedindo-o de segregar nos cantos do moinho e não ser atingido pelos corpos moedores. Moagem a úmido é muito eficiente se for usada a razão quantitativa correta entre o fluido, pó e corpos moedores. Essa razão varia para cada material e pode ser obtida experimentalmente. [13].

A cominuição de partículas até dimensões ultrafinas é uma operação crítica porque quanto menor as partículas se tornam, também decresce a probabilidade de serem atingidas pelos corpos moedores. Adicionalmente, partículas ultra finas possuem elevada energia livre das superfícies recém formadas, e por isso tendem a se reaglomerar. Por último, há um acréscimo da resistência das partículas conforme reduzem de tamanho, pois a quantidade de defeitos também se reduz e conseqüentemente elas adquirem maior capacidade de deformação plástica e absorção de impacto [15].

2.3.2. Homogeneização e prensagem

A etapa de homogeneização é realizada para distribuir uniformemente as partículas que compõem um dado pó cerâmico já submetido à moagem de alta energia. Neste trabalho, a homogeneização foi realizada num moinho de bolas, sendo este equipamento definido como tendo relação comprimento/ diâmetro de 1,5 a 1 e até menor. Esse tipo de moagem consiste em colocar as partículas e os corpos moedores em um recipiente cilíndrico fechado para ser rotacionado horizontalmente, para que os corpos moedores realizem o movimento de cascata. A taxa de moagem é relativamente baixa, em comparação à do moinho de alta energia, pois o objetivo nesta etapa não é o de reduzir o tamanho das partículas, mas sim distribuí-las homogeneamente [16].

Após a homogeneização, o material é secado e submetido a um processo de classificação chamado de peneiramento, que consiste em desfazer os aglomerados grosseiros, e só então o pó está apto a ser encaminhado para o processo de compactação (prensagem) e posterior sinterização.

2.3.3. Sinterização e Densidade

O processamento de materiais cerâmicos é basicamente a compactação do pó e subsequente tratamento térmico, logo as limitações do processo de densificação na sinterização e em outras etapas que dependem de otimização tecnológica fazem com que o produto cerâmico possua uma fração indesejável de poros residuais. No entanto a presença de porosidade pode ser proposital e controlada, pois as propriedades mecânicas dos

cerâmicos são largamente influenciadas pela porosidade. A sinterização, quando bem sucedida, é capaz de produzir materiais com alto controle de densidade, microestrutura e tamanho de grão com reprodutibilidade [17].

A força motriz da sinterização é a redução da energia interfacial total (γA), onde γ é a energia superficial específica e A define a área superficial (área da interface) total do corpo cerâmico. Dessa forma, a redução da energia total pode ser expressa pela Equação 2.1 a seguir [17]:

$$\Delta(\gamma * A) = [(\Delta\gamma * A) + (\gamma * \Delta A)]$$

Equação 2.1: Expressão da redução de energia interfacial total

Como este trabalho trata de sinterização em estado sólido, mudança da energia de interface ($\Delta\gamma$) ocorre devido à densificação, ou seja, à substituição de interfaces sólido/vapor por interfaces sólido/sólido. Já a mudança na área de interface ocorre por causa do coalescimento dos grãos. Em suma, como mostra a Figura 2.6, a redução total de energia interfacial se dá pela densificação paralelamente ao crescimento de grão. A evolução desses fenômenos definem a capacidade de que o material possui de sinterizar, ou seja, a sinterabilidade [17].

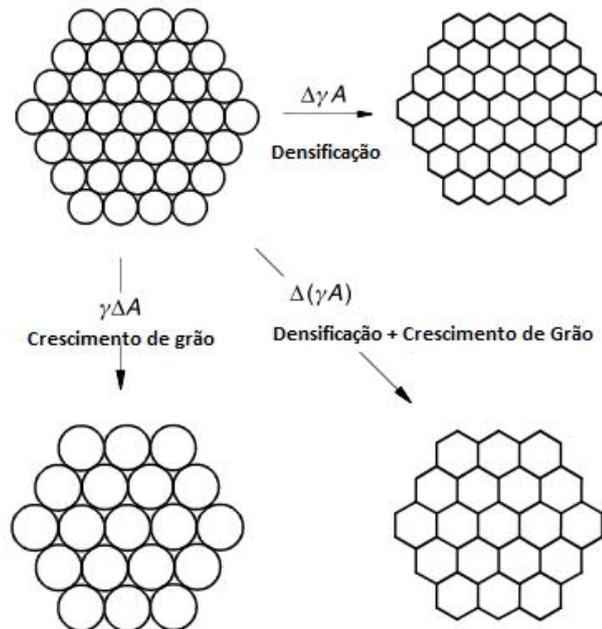


Figura 2.6: A densificação e o crescimento de grão como etapas da sinterização. Adaptado de Kang (2005) [17].

Para que haja adequada taxa de densificação e do crescimento de grão, é preciso exercer controle sobre as variáveis que regem o avanço da sinterização. Estas por sua vez podem ser divididas em dois grupos: o primeiro grupo engloba as variáveis do material, como composição química do pó, distribuição de tamanho e formato das partículas, grau de aglomeração do pó cerâmico e homogeneidade da mistura cerâmica vêm a interferir na compactação, densificação e crescimento de grão. O segundo grupo de variáveis engloba as variáveis de processo, como temperatura e duração do ciclo térmico, pressão, gases que compõem a atmosfera e as taxas de aquecimento e resfriamento estão entre os fatores mais críticos a serem levados em consideração [17].

Certas propriedades, como tenacidade à fratura, módulo elástico, condutividade térmica e elétrica, podem variar tanto com quantidade quanto com a forma e distribuição da porosidade. A porosidade é caracterizada pela fração de volume de poros presentes e seu tamanho, sua forma e distribuição comparada com as outras fases. É definida como porosidade aparente a que se refere aos poros abertos – conectados à superfície do corpo cerâmico – e afeta diretamente propriedades como permeabilidade, estabilidade de vácuo e superfície disponível para reações catalíticas e ataque químico. Enquanto que é definida como porosidade total aquela que se refere tanto aos poros abertos quanto aos poros fechados – que não estão conectados à superfície.

Antes da sinterização, quase toda a porosidade consiste de poros abertos e interconectados, mas essa fração decresce conforme se converte em poros fechados e isolados durante a queima. A quantidade de porosidade total pode variar de zero até valores superiores a 90% em volume do corpo cerâmico, logo a medição da densidade é crucial para caracterizar determinadas propriedades dos materiais cerâmicos [17]. A densidade teórica ou absoluta é uma propriedade específica de cada material, enquanto que a densidade relativa de um material é a razão entre sua densidade absoluta e um valor de densidade absoluta considerado padrão [18]. Neste trabalho, a densidade padrão é a do carbetto de boro, cujo valor é $2,52 \text{ g/cm}^3$.

Neste trabalho, a densidade dos corpos de prova foram obtidos através do Princípio de Arquimedes, que leva em consideração a porosidade aberta do corpo cerâmico após a sinterização, sendo expressado matematicamente através da Equação 2.2 a seguir:

$$\rho = \left(\frac{M_s * D_l}{(M_u - M_i)} \right)$$

Equação 2.2: Equação de Arquimedes utilizada para medir a densidade de um corpo sólido poroso.

Onde ρ é a densidade de um corpo poroso a ser determinada: M_s é a massa do corpo seco, D_l é a densidade do líquido de ensaio (normalmente água), M_u é a massa do corpo úmido (poros preenchidos com o líquido) e M_i é a massa aparente da amostra imersa no líquido.

Para ilustrar o quão nociva é a porosidade, o esquema na Figura 2.7 retrata um poro elíptico num corpo submetido a um esforço trativo planar e uniforme (σ) perpendicular ao eixo x.

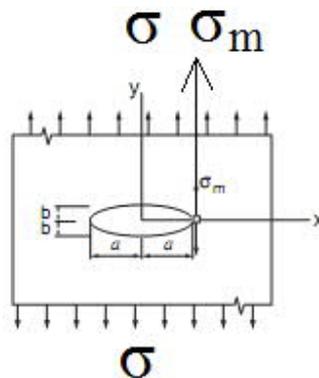


Figura 2.7: Poro elíptico agindo como concentrador de tensão. Adaptado de Wei (2010) [18].

A tensão máxima (σ_m) na extremidade do eixo maior do poro é dada pela Equação 2.3 onde, na menos grave das hipóteses, se o poro for esférico ($a=b$), a tensão máxima σ_m será três vezes o valor da tensão trativa σ aplicada ao corpo, pois as linhas de força contornam o poro, concentrando a tensão no ponto que se encontra na borda, causando uma queda das propriedades mecânicas [19].

$$\sigma_m = \sigma \left(1 + \frac{2^* a}{b} \right)$$

Equação 2.3: Expressão da tensão máxima na ponta de um poro elíptico [19].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas do processamento do carbetto de boro realizadas neste trabalho estão mostradas no fluxograma da Figura 3.1. Procurou-se descrever e controlar todas as etapas do processo do material afim de que o mesmo possa ser analisado, reproduzido e/ou corrigido futuramente.

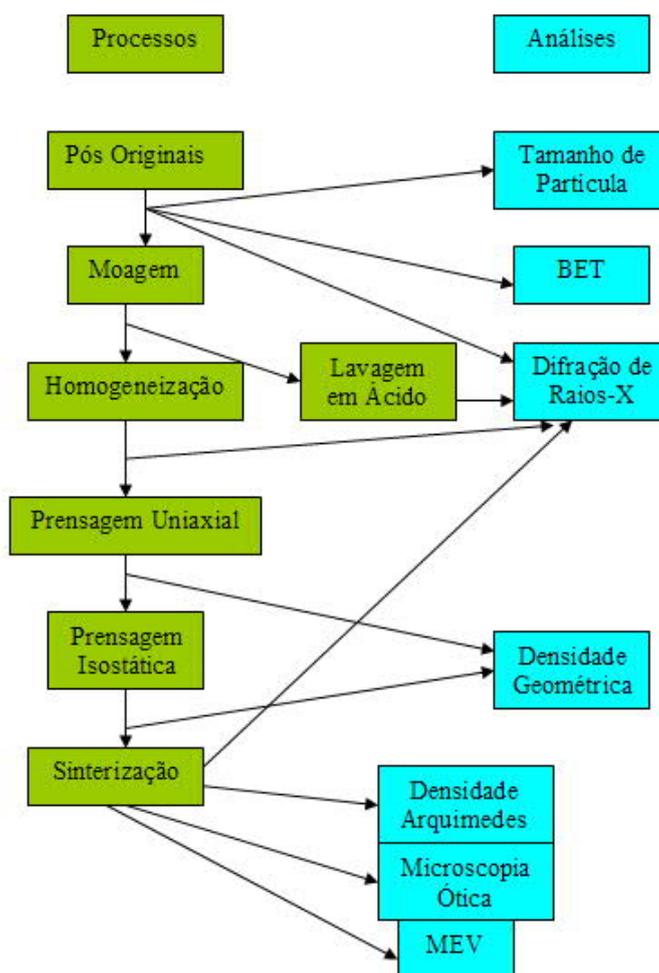


Figura 3.1: Diagrama de processo.

3.1. Moagem de alta energia (moinho planetário)

Neste trabalho foram utilizados dois pós de carbeto de boro, um fabricado pela ESK (fornecido pelo Centro Tecnológico do Exército (CTEX)) e o outro fabricado pela H.C. Starck, “Grade HS”. O pó fabricado pela ESK era grosseiro, enquanto o da H.C. Starck fino. Dois outros pós foram utilizados como aditivos de sinterização, o carbeto de cromo (Cr_3C_2 - “Chromium Carbide 160”) e o boro amorfo (B_{am} - “Grade I”), ambos fabricados pela H.C. Starck.

Os corpos moedores utilizados neste trabalho foram esferas de SiC (diâmetro médio de 4 mm). As esferas foram limpas em uma solução H_2O -HCl em proporção volumétrica 3:1, com o auxílio de ultra-som para otimizar a limpeza. O pote de moagem utilizado foi de aço inoxidável, cuja superfície interna era originalmente revestida com carbeto de tungstênio e cobalto.

Durante a moagem, foram feitas as seguintes combinações de pós, meios de moagem e tempos de moagem:

- 1) B_4C CTEX + 1% B_{am} em 150 ml de H_2O bidestilada por 1 hora.
- 2) B_4C CTEX + 2% Cr_3C_2 + 1% B_{am} em 150 ml de H_2O bidestilada por 1 hora.
- 3) B_4C CTEX em 150 ml de H_2O bidestilada por 2 horas.
- 4) B_4C CTEX + 2% Cr_3C_2 em 150 ml de H_2O bidestilada por 2 horas
- 5) B_4C CTEX + 1% B_{am} em 150 ml de H_2O bidestilada por 2,5 horas.
- 6) B_4C CTEX + 1% B_{am} + 2% Cr_3C_2 em 150 ml de H_2O bidestilada por 2,5 horas.
- 7) B_4C CTEX em 200 ml de álcool isopropílico por 1 hora.
- 8) B_4C HC Starck + 200 ml de álcool isopropílico por 1 hora.
- 9) B_4C HC Starck + 1% B_{am} + 200 ml de álcool isopropílico por 2 horas.

Neste trabalho, a quantidade de esferas de SiC utilizada foi de 350g em todas as moagens. O moinho de alta energia utilizado foi o Retsch, modelo PM4, visualizado na Figura 3.2. A velocidade de rotação foi de 250 RPM.



Figura 3.2: Moinho planetário Retsch, modelo PM4.

3.2. Homogeneização no moinho de bolas

Após a moagem de alta energia, os pós foram homogeneizados por 20 horas no moinho de bolas mostrado na Figura 3.3. O meio de homogeneização foi composto de esferas de Al_2O_3 (alumina) e água destilada. Foi feita a adição de 2% em peso do ligante PVA (poliálcool vinílico) e 1% em peso do plastificante PEG (polietilenoglicol). Em algumas composições, foi adicionado 1% de B_{am} na etapa de homogeneização a fim estudar a eficiência deste aditivo quando não for submetido à moagem.

Após a homogeneização, a lama resultante foi despejada em um pirex e colocada em uma chapa de aquecimento para retirar o excesso de água. Em seguida o pirex de cada material permaneceu na estufa (Figura 3.4) a uma temperatura de aproximadamente 100°C por 24 horas. A fim de eliminar os aglomerados, os pós foram peneirados com o auxílio do agitador (Figura 3.5) para que o peneiramento ocorresse mais rapidamente. A peneira usada possuía granulometria de 0,25 micrometros.



Figura 3.3: Moinho de rolos MS Mistura / modelo MSM 620.



Figura 3.4: Estufa Fabbel/ Modelo 119.



Figura 3.5: Peneirador Productest/ Modelo n° 3970.

3.3. Composição e condições de moagem dos materiais

A partir da moagem e da homogeneização, foram preparadas nove composições (C), conforme descrito na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Dados de processo das misturas

C	Matriz B ₄ C	Moagem de alta energia	Tempo de moagem de alta energia (horas)	Cr ₃ C ₂ adicionado na moagem de alta energia	B _{am} (adicionado na moagem de alta energia)	B _{am} (adicionado na homogeneização)
1	CTEX	H ₂ O	1	-	1%	-
2	CTEX	Álcool isopropílico	1	-	1%	-
3	CTEX	H ₂ O	1	2%	1%	-
4	CTEX	H ₂ O	2	-	-	1%
5	CTEX	H ₂ O	2,5	-	1%	-
6	CTEX	H ₂ O	2	2%	-	1%
7	CTEX	H ₂ O	2,5	2%	1%	-

8	H.C. Starck	Álcool isopropílico	1	-	-	1%
9	H.C. Starck	Álcool isopropílico	2	-	1%	-

3.4. Análise física dos pós

O tamanho das partículas cerâmicas varia de acordo com o propósito do produto final. No caso de materiais refratários, o tamanho varia de 1 µm a poucos milímetros. Por outro lado, existem pós quimicamente sintetizados que possuem partículas da ordem de 10 nm. Para cerâmicas tradicionais, a escala varia de alguns micrometros a poucas dezenas de micrometros, enquanto que nas cerâmicas avançadas o tamanho de partícula varia de 0,1 a 10 micrometros [12].

Entretanto, um único valor não pode representar todas as partículas presentes no pó, portanto a medição mais palpável é a distribuição de tamanho de partícula, assim como o tamanho médio de partícula (d_{50}), que é o tamanho para o qual 50% da população de partículas tem tamanho abaixo dele. Essas duas medidas são geradas por métodos de sedimentação e absorção de raios-x, ou por métodos de difração de laser, técnicas que calculam um diâmetro equivalente de partículas esféricas, então o diâmetro calculado para partículas esféricas ou equiaxiais será próximo do valor real, enquanto que para partículas anisotrópicas será obtido um valor aproximado [12]. Antes de ser submetido à esta análise, o pó cerâmico não pode conter ligante nem plastificante. Para que o ligante (PVA) e o plastificante (PEG) fossem removidos, o pó foi queimado a 300°C. Neste trabalho foi utilizado o analisador Zetasizer ZEN3600 da Malvern, como mostra a Figura 3.6.

O método de BET consistiu em adsorver poucas camadas de moléculas de N_2 sobre a superfície das partículas de B_4C . O volume de gás adsorvido resulta na medida da área superficial das partículas e, portanto, na área superficial específica (superfície livre das partículas por unidade de massa). Este ensaio é realizado com auxílio de temperatura, pois a adsorção é um processo cineticamente ligado.



Figura 3.6: analisador de tamanho de partícula Zetasizer, Marca Malvern Instruments / modelo ZEN3600.

Os parâmetros utilizados neste ensaio foram temperatura inicial de 25°C, e isoterms de 90 e 200°C, respectivamente. As partículas analisadas não podem contar ligante e plastificante. Portanto, antes do ensaio, os materiais foram queimados a 300°C para a retirada de PVA e PEG. O instrumento utilizado foi o Asap 2020 da fabricante Micromeritics, mostrado na figura 3.7.



Figura 3.7: Analisador de área BET, marca Micromeritics, modelo Asap 2020.

3.5. Prensagem

A prensagem uniaxial é a etapa que define a geometria do corpo de prova. Cada corpo de prova consistiu em aproximadamente 3,10g de pó cerâmico que foram colocados em um molde cilíndrico de aproximadamente 16 mm de diâmetro e 50 mm de altura, e em seguida prensados a 42 MPa, resultando em uma pastilha de aproximadamente 15 mm de

diâmetro e 13 mm de altura que recebe o nome de corpo verde. A prensa usada nesta conformação uniaxial pode ser vista na Figura 3.8.



Figura 3.8: Prensa hidráulica uniaxial CARVER/ Modelo C S/N 41000-915.

Posteriormente à prensagem uniaxial, todos os corpos verdes são envolvidos com embalagens plásticas evacuadas a fim de permitir que as amostras mantenham sua geometria e integridade ao serem submergidas em água no interior da câmara da prensa isostática, mostrada na Figura 3.9. Uma vez que os corpos verdes submersos e a câmara vedada, inicia-se a pressurização, submetendo as amostras a uma pressão de 152 MPa aplicada por forças de todas as direções.

Após as etapas de prensagem, é preciso aferir a densidade a verde usando paquímetro e uma balança, ambos digitais.



Figura 3.9: Prensa Isostática Autoclave Engineers Eries, P.A.

3.6. Condições de sinterização

O equipamento utilizado para executar o processo de sinterização foi o forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces, modelo 45-6x9-G-G-D6A3-A-25 do fabricante Centorr Vacuum Industries (Centorr VI) e pode ser visto na Figura 3.10.



Figura 3.10: O forno de sinterização da Centorr VI.

Dentre os recursos disponíveis no sistema de sinterização da Centorr VI destacam-se o controle de atmosfera de sinterização através de operações de evacuação e injeção de gases inertes, possibilitando trabalhar no intervalo de pressão desde a pressão ambiente até o estado de baixo vácuo de 50 mtorr ($6,58 \cdot 10^{-5}$ atm). Neste trabalho foram utilizadas atmosferas contendo nitrogênio (N_2), argônio (Ar) e hélio (He). Em alguns casos, a serem explicados posteriormente, foram utilizados dois gases simultaneamente, e em outros, apenas um gás compôs a atmosfera de sinterização.

3.6.1. Controle de temperatura e pressão

A densificação do B_4C é extremamente difícil devido à presença de ligações covalentes e alta resistência ao deslizamento de contornos de grãos, requerendo que o processamento seja realizado sob vácuo ou com atmosfera inerte, aditivos e granulometria bem fina (inferior $d_{50} < 3\mu m$ e superfície específica $> 12m^2/g$). Industrialmente, normalmente usa-se a prensagem a quente a 30-40 MPa, entre 15 e 45 minutos e patamar entre 2100 e 2200°C para atingir elevada densidade [11].

Neste trabalho não foi utilizada prensagem a quente. Ao invés disso, foram estudados 6 (seis) ciclos convencionais de sinterização. Esses ciclos foram adaptados de

Menezes, que foi bem sucedido em processar B_4C da H.C. Starck + 1,5% B_{am} a $2150^\circ C$ sob atmosfera de argônio e nitrogênio [20]. Os ciclos utilizados neste trabalho se distinguem entre si pelas taxas de aquecimento, operações de controle pressão, gases presentes na atmosfera e temperatura máxima (também chamada temperatura de patamar) a fim de averiguar se o B_4C seria capaz de densificar em presença de 1% de B_{am} e na presença de $B_{am} + Cr_3C_2$, após tendo sido submetido a determinados regimes de moagem de alta energia.

Uma comparação entre os seis ciclos de sinterização aqui estudados podem ser vistos na Figura 3.11, e suas respectivas taxas de aquecimento e variações de pressão são mostrados nas Tabelas 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

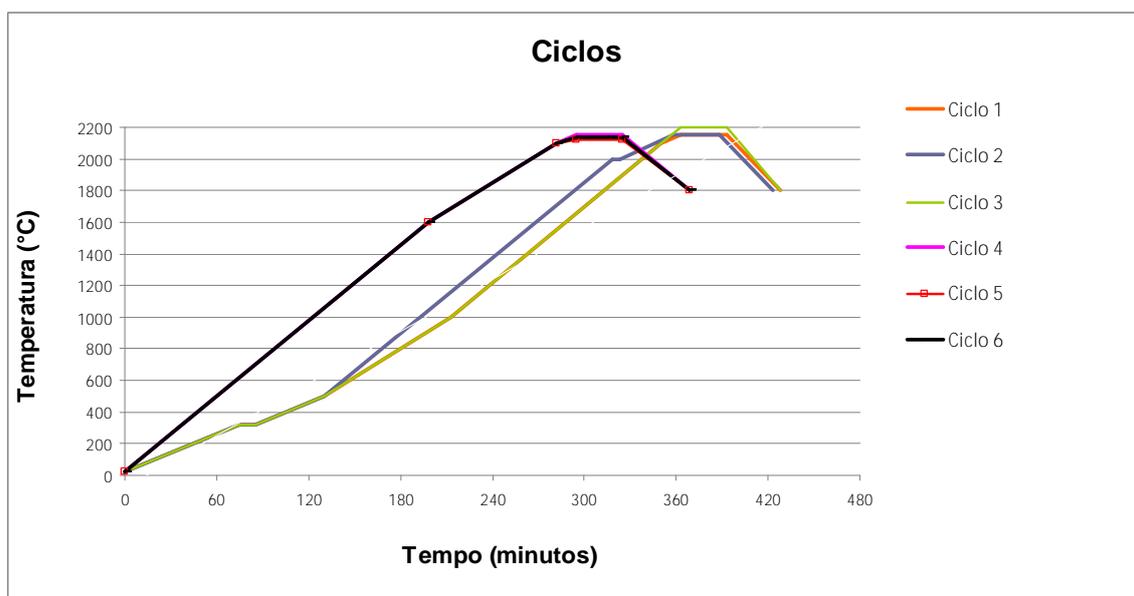


Figura 3.11: Comparação entre os seis ciclos térmicos neste trabalho.

Tabela 3.2: Controle de temperatura e pressão do ciclo de sinterização N°1.

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Pressão (KPa)	Controle de Atmosfera	Taxa de Aquecimento (°C/ min)
20 até 500	1,14-1,28	115-130	Mantendo	4,0
500 até 1000	1,14-1,28	115-130	Mantendo	6,0
1000 até 2000	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,013	Evacuando	8,0
2000 até 2100	0,46	47	Mantendo	8,0
2100 até 2150	0,46	47	Mantendo	3,8
2150 até 1800	0,46	47	Mantendo	-10,0
1800 até T amb	-	-	-	Resfriamento Livre

Tabela 3.3: Controle de temperatura e pressão do ciclo de sinterização N°2.

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Pressão (KPa)	Controle de Atmosfera	Taxa de Aquecimento (°C/ min)
20 a 500	1,10-1,22	112-124	Mantendo	4,0
500 a 2000	-	-	Vácuo	8,0
2000 a 2150	$4,21 \cdot 10^{-4}$	0,043	Vácuo	4,3
2150	$4,21 \cdot 10^{-4}$	0,043	Vácuo	0
2150 a 1800	0,46	47	Mantendo	-10,0
1800 até T amb	-		-	Resfriamento Livre

Tabela 3.4: Controle de temperatura e pressão do ciclo de sinterização N°3.

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Pressão (KPa)	Controle de Atmosfera	Taxa de Aquecimento (°C/ min)
20 a 500	1,5 a 3,3	152-334	Mantendo	4,0
500 a 1000	1,5 a 3,3	152-334	Mantendo	6,0
1000 a 2100	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,013	Vácuo	8,0
2100 a 2200	0,46	47	Mantendo	7,7
2200	0,46	47	Mantendo	0
2200 a 1800	0,46	47	Mantendo	-11,5
1800 até T amb	-		-	Resfriamento Livre

Tabela 3.5: Controle de temperatura e pressão do ciclo de sinterização N°4.

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Pressão (KPa)	Controle de Atmosfera	Taxa de Aquecimento (°C/ min)
20 a 1000	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,013	Vácuo	8,0
1000 a 1600	1,01-1,27	102-129	Mantendo	8,0
1600 a 2100	0,18	18	Mantendo	6,0
2100 a 2150	0,18	18	Mantendo	3,9
2150	0,18	18	Mantendo	0
2150 a 1800	0,18	18	Mantendo	- 8,0
1800 a T amb	-		-	Resfriamento Livre

Tabela 3.6: Controle de temperatura e pressão do ciclo de sinterização N°5.

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Pressão (KPa)	Controle de Atmosfera	Taxa de Aquecimento (°C/ min)
20 a 1000	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,013	Vácuo	8,0
1000 a 1600	1,01-1,27	102-129	Mantendo	8,0
1600 a 2100	0,18	18	Mantendo	6,0
2100 a 2125	0,18	18	Mantendo	2,0
2125	0,18	18	Mantendo	0
2125 a 1800	0,18	18	Mantendo	-7,4
1800 a T amb	-	-	-	Resfriamento Livre

Tabela 3.7: Controle de temperatura e pressão do ciclo de sinterização N°6.

Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Pressão (KPa)	Controle de Atmosfera	Taxa de Aquecimento (°C/min)
20 a 1000	$1,32 \cdot 10^{-4}$	0,013	Vácuo	8,0
1000 a 1600	1,13 a 1,17	115-119	Mantendo	8,0
1600 a 2100	0,18	18	Mantendo	6,0
2100 a 2137	1,13	115	Mantendo	2,9
2137	1,13	115	Mantendo	0
2137 a 1800	1,13	115	Mantendo	-7,7
1800 a T amb	-	-	-	Resfriamento Livre

3.7. Corte e acabamento

Após a sinterização, os corpos de prova foram cortada 2 mm de cada superfície, inferior e superior, pela máquina de corte ISOMET 4000 da Buehler (Figura 3.12) para serem submetidas ao ensaio de Arquimedes. O disco de corte utilizado foi da série 20 LC Diamond e velocidade de 3500 RPM. A taxa de alimentação foi de 1 mm/min afim de evitar que o corte rompesse as amostras, mas ainda assim, as superfícies cortadas agregam certo grau de irregularidade, como mostra a figura 3.13.



Figura 3.12: Máquina de corte ISOMET 4000.



Figura 3.13: Figura: pastilhas após o corte – base e topo ainda não paralelos.

As superfícies expostas pelo corte foram, posteriormente, para a retífica (Figura 3.14) afim de alinhar em paralelo a base e o topo das amostras. O disco utilizado foi um rebolo diamantado da marca Rediam com rugosidade máxima de $0,65 \text{ Ra } \mu\text{m}$, mostrado na Figura 3.15.



Figura 3.14: Retífica utilizada na preparação superficial das amostras.

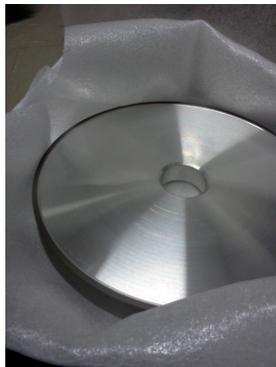


Figura 3.15: Rebolo diamantado da marca Rediam.

3.8. Ensaio de densidade por Arquimedes

Os materiais cerâmicos tendem a ser porosos, logo a medição de densidade geométrica não é um método de precisão apurada em vista de que não é possível mensurar a fração volumétrica de poros abertos (para a superfície) presentes nos corpos cerâmicos. A medição mais convencional e precisa é o método proposto por Arquimedes, que é normalizado e consiste em medir a massa dos corpos porosos em três estados: submersa, seca e a úmido [21].

Inicialmente, as amostras ficaram submersas em água fervente durante duas horas, e permaneceram repousando na mesma água durante vinte e quatro horas. Passado esse tempo, a massa das pastilhas foi medida enquanto imersas na água fervida, e em seguida a massa das mesmas fora d'água, ainda úmidas. Para medir a massa a seco, todas as pastilhas permaneceram na estufa (Figura 8) a 120°C por 6 horas, e só então foram para a balança.

Foi possível então equacionar as massas medidas na Equação 2.2 e encontrar a densidade ρ das pastilhas cerâmicas:

$$\rho = \left(\frac{M_s * D_l}{(M_u - M_i)} \right)$$

Equação 2.2: Equação de Arquimedes utilizada para medir a densidade de um corpo sólido poroso [21].

M_s é a massa da pastilha enquanto seca.

D_l é a densidade do líquido (água destilada).

M_u é a massa da pastilha enquanto úmida (poros ainda preenchidos com líquido).

M_i é a massa aparente da pastilha enquanto imersa na água.

3.9. Difração de Raios-X

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento científico, inclusive na engenharia e ciências dos materiais.

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente no material.

Os parâmetros utilizados para a difração foram voltagem 30.0 kV, corrente de 30.0 mA, velocidade da varredura de 2.00°/ minuto, com passo de 0.02°, de 10.00 a 80.00°. O equipamento utilizado para análise está mostrado na Figura 3.16, sendo da marca SHIMADZU, modelo LABX XRD-6000.



Figura 3.16: Equipamento SHIMADZU XRD-6000 para realização da difração de raios-x.

3.10. Lavagem em ácido

Após a medição da densidade, verificou-se que a baixa densidade observada não poderia ser função da granulometria do pó nem do ciclo térmico usado, mas sim de uma possível contaminação existente. A fim de purificar as matérias-primas, foi preparada uma solução HCl: H₂O na razão 1:2 e, em seguida, misturada com os pós cerâmicos. Esta solução dissolve Fe e a suspeita então era a presença deste elemento como maior contaminante. A coloração amarelada, observada Figura 3.17, é o indicador da presença de Fe. O becher da direita mostra a condição visual da solução (transparente) em presença do B₄C da ESK como recebido e sem sinais de contaminação. O processo de purificação se deu da seguinte forma:

- 1) Após ter ocorrido a mistura entre o pó e a solução, com agitação frequente, aguardou-se até que o material cerâmico decantasse no fundo do becher, como também mostra a Figura 3.17.



Figura 3.17: Os 3 bechers da esquerda exibem o pó contaminado na moagem, já decantado, enquanto o bécher da direita exhibe o pó sem moagem, desprovido de contaminação.

2) Após a decantação do pó, foi preciso recuperá-lo, ou seja, separar o pó da solução e para tal vaza-se a solução de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ + pó por um funil revestido com um filtro de papel, como mostra a Figura 3.18. Inicialmente, vazou-se somente o líquido visando minimizar a quantidade de partículas que escorrem com a solução rumo ao filtro. O filtro, então, tem a função de reter estas partículas que eventualmente são carregadas pelo fluxo, impedindo-as de atravessarem o funil com a solução. No processo de filtragem, partículas ficam retidas dentro da porosidade do filtro (Figura 3.19) e algumas outras atravessam-no junto com a solução (Figura 3.20), sendo essas as partículas mais finas, um evento desfavorável do ponto de vista de sinterização: perda de partículas finas.



Figura 3.18: Solução sendo despejada no funil revestido com filtro.



Figura 3.19: Solução sendo filtrada e o pó retido no filtro.



Figura 3.20: Solução passante através do filtro contendo partículas finas de B₄C que não ficaram retidas no filtro de papel.

Após a filtragem ainda é possível recuperar parte do pó retido no filtro. Eles são colocados num pirex, mostrado na Figura 3.21, e deixados na capela para que ocorra a secagem. O pó que permaneceu decantado no becher também é deixado na capela para secagem. Posteriormente, o pó que foi retido no filtro é devolvido ao becher onde o restante do material seca. Entretanto, nem todo pó retido é possível de ser recuperado dos filtros, e esta perda limita a quantidade de vezes que a lavagem pode ser realizada.

O processo deve ser repetido até que solução ácida usada na lavagem não altere mais sua coloração quando em contato com o pó a ser descontaminado. Neste estudo foram realizadas três lavagens até que não houvesse mais mudança de coloração das soluções contendo o material processado, como pode ser visualizado na Figura 3.22.



Figura 3.21: Filtros com pó retido e ainda úmido (com HCl: H₂O)

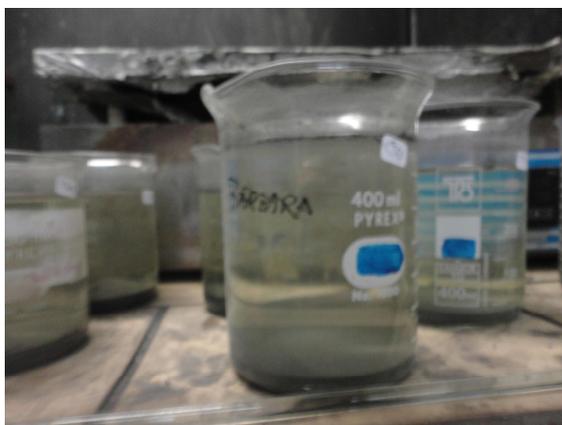


Figura 3.22: Solução sem evidências macroscópicas de contaminação.

3.11. Quantificação de contaminantes metálicos por lavagem em HCl

Além de remover os altos níveis de contaminação, a mesma solução de HCl:H₂O usada na lavagem foi utilizada para quantificar os elementos metálicos dissolvido. Pós de diferentes tempos de moagem foram descontaminados através da metodologia abaixo:

Lavagem 1: consistiu na adição de 100 mL de HCl em 200mL de água (HCl: H₂O na proporção 1:2) e em seguida a introdução do pó cerâmico, posteriormente houve o repouso e filtração em filtro de papel (poros de 25 micrômetros), observando-se mais uma vez que as partículas ultrafinas não são retidas pelo filtro, tão pouco permanecem no fundo do bécher. As partículas sólidas obtidas na filtração foram submetidas à segunda lavagem. O líquido obtido da filtração foi submetido à análise de Co, Cr, Fe e Ni por absorção atômica.

Lavagem 2: consistiu na adição de 50 mL de HCl em 200mL de água (HCl: H₂O na proporção 1:4) e em seguida a introdução do pó cerâmico, as etapas de repouso e de filtração em filtro de papel (poros de 25 micrômetros). As partículas sólidas obtidas na filtração foram submetidas à terceira lavagem. O líquido obtido da filtração foi submetido à análise de Co, Cr, Fe e Ni por absorção atômica.

Lavagem 3: consistiu na adição de 100mL de água + 10 mL de HCl (HCl: H₂O na proporção 1:10), havendo a introdução do material cerâmico nesta solução e posteriormente houve as etapas de repouso e filtração em filtro de papel (poros de 25 micrômetros). O pó cerâmico que sobressaiu a todas as lavagens foi para a secagem e armazenamento. O líquido obtido da filtração foi submetido à análise de Co, Cr, Fe e Ni por absorção atômica.

Todas as análises de Co, Cr, Fe e Ni por absorção atômica mencionadas acima foram realizadas no equipamento da Shimadzu, modelo AA6800, mostrado na Figura 3.23.



Figura 3.23: Shimadzu, modelo AA6800.

3.12. Microscopia ótica e eletrônica

A fim de visualizar a presença dos agentes contaminantes no carbetto de boro sinterizado, foram separadas pastilhas de altas densidades (acima de 90%) e as outras com densidades abaixo de 70% e, após terem sido retificadas, as amostras foram fotografadas com a câmera Nikon SMZ800 mostrada na Figura 3.24. A câmera/ lupa Nikon funciona como um microscópio ótico (porém com menor capacidade de aumento e foco), constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes e, dessa forma, o contraste que

gera a imagem resulta da diferença de reflexividade da luz sobre a microestrutura da superfície da amostra.



Figura 3.24: Nikon SMZ800

Para o estudo microestrutural, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV), sendo uma das técnicas mais completas e flexíveis disponíveis para caracterização da microestrutura dos materiais. Nesta técnica, a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. Uma vez atingidos pelo feixe, os átomos da superfície da amostra emitem radiação de diferentes tipos como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, etc. Estas radiações quando captadas fornecem informações características da amostra como composição química, topografia da superfície, entre outras [22].

Neste trabalho serão apresentadas imagens geradas por elétrons retroespalhados (feixe de energia utilizado foi de 20 kV), os aumentos utilizados foram de 100x, 1000x e 2000x e o mapeamento químico foi gerado pelos raios-X característicos detectados pelo espectrômetro de energia dispersiva (EDS). O microscópio utilizado foi o da marca JEOL, modelo JSM-6460LV, mostrado na Figura 3.25.



Figura 3.25: Microscópio Eletrônico JEOL, modelo JSM-6460LV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Especificação das matérias-primas

Nesta seção serão apresentados dados das matérias-primas fornecidos pelos fabricantes. Este item foi incorporado aos resultados para facilitar discussões pertinentes ao referido item.

A Tabela 4.1 mostra a fórmula estequiométrica dos pós cerâmicos utilizados neste trabalho, seus respectivos fornecedores e a função que as matérias-primas exercem no material.

Tabela 4.1: Fabricantes dos pós utilizados neste trabalho.

Material	Fórmula	Fabricante/ Fornecedor	Função
Carbeto de boro	B ₄ C	H.C. Starck	Matriz
Carbeto de boro	B ₄ C	ESK/ CTEX	Matriz
Boro amorfo	B	H.C. Starck	Aditivo
Carbeto de cromo	Cr ₃ C ₂	H.C. Starck	Aditivo

A Tabelas 4.2 mostra a composição química e características físicas do boro amorfo, um dos aditivos de sinterização utilizados neste trabalho e fabricado pela H.C. Starck. A Tabela 4.3 informa a composição química e a distribuição granulométrica do B₄C segundo a fabricante H.C. Starck, já a Tabela 4.4 é referente ao carbeto de cromo da H.C. Starck enquanto que a Tabela 4.5 mostra a composição do carbeto de boro fabricado pela ESK.

Tabela 4.2: Especificação fornecida pela H.C. Starck.

Boro Amorfo: Grade I	
B min.	95.0 %
H ₂ O	max. 1.0 %
Umidade	max. 0.5 %
O	max. 2.2 %
N	max. 0.4 %
Mg	max. 0.8 %
Tamanho médio de partícula	max. 1.0 μm
Área superficial específica	min. 10.0 m ² /g

Tabela 4.3: Especificação do B₄C fornecida pela H.C. Starck.

Carbeto de Boro: Grade HS	
Razão B:C	3.7 - 3.8
C	min. 21.8 %
N	max. 0.7 %
O	max. 1.7 %
Fe	max. 0.05 %
Si	max. 0.15 %
Al	max. 0.05 %
Outros	max. 0.5 %
Área superficial específica	15 - 20 m ² /g
Distribuição de tamanho de partículas	
D 90 %	2.0 - 4.0 μm
D 50 %	0.6 - 1.2 μm
D 10 %	0.1 - 0.3 μm

Tabela 4.4: Especificação do Cr₃C₂ fornecida pela H.C. Starck [apud 23].

Carbeto de Cromo	
Ctotal	13.3%
Clivre	12%
Ccombinado	1,3%
Ca	100 ppm
Fe	1500 ppm
S	200 ppm
Si	200 ppm
N	1000 ppm
Área superficial específica	Não informado
Distribuição de tamanho de partículas	
D 90 %	Não informado
D 50 %	Não Informado
D 10 %	Não informado

Tabela 4.5: Especificação do B₄C fornecida pela ESK [apud 23].

Carbeto de Boro: ESK/CTEX	
Razão B:C	3.5 - 3.6
C	min. 21.7 %
Fe	max. 0.7 %
Ca	max. 1.7 %
Cl	max. 0.05 %
Fl	max. 0.15 %
B ₂ O ₃	0.09 %
Área superficial específica	Não informado
Distribuição de tamanho de partículas	
D 90 %	Não informado
D 50 %	Não Informado
D 10 %	Não informado

4.2. Caracterização física dos pós e densidade à verde

Foram realizadas análises de BET e medição de tamanho de partículas nas matérias-primas e dos pós submetidos à moagem. A medição de distribuição de tamanho de partícula mostrou-se bastante complexa cujos dados não eram fisicamente compatíveis com o conhecimento prévio dos pós, tanto o fornecido pela H.C. Starck como a análise feita por Cosentino [24] no pó da ESK. Desta forma, utilizou-se o ensaio de BET para a avaliação da área superficial das partículas e sua correspondência quanto à densidade à verde e das pastilhas sinterizadas. Para citar um exemplo, o resultado de d_{50} do pó da ESK (como recebido) obtido por Cosentino foi de 0,42 μ m, enquanto o valor medido aqui foi de 17 μ m. Esta diferença está relacionada à metodologia de ensaio que não foi bem estabelecida no presente estudo.

O valor médio da superfície específica dos pós cerâmicos mais comuns varia entre 3 e 15 m²/g. O aumento da área superficial favorece a compactação e consequentemente reatividade do pó cerâmico durante sinterização [12], razão pela qual a moagem de alta energia foi aplicada neste trabalho.

A tabela 4.6 mostra os dados de BET para o carbeto de cromo e boro amorfo como recebidos. O resultado para o boro amorfo é similar ao informado pelo fabricante (10 m²/g). Entretanto, o valor de BET do carbeto de cromo deve ser revisto futuramente, uma vez que

segundo a equação 4.1, o resultado experimental obtido (0,13m²/g) não é coerente com o tamanho de partícula (D) informado pelo fabricante (1,6 µm) [apud 23]. Segundo a equação 4.1, a área superficial (S) do carbeto de cromo deveria ser de aproximadamente 1,48 m²/g, ou seja, da ordem de dez vezes maior do que o valor medido pelo método de BET.

Tabela 4.6: Dados gerados por BET para os aditivos de sinterização como recebidos.

Aditivo	Fabricante/ Fornecedor	Condição	Área superficial (m ² /g)
Boro amorfo	Starck	Sem moagem	10,39
Carbeto de cromo	Starck	Sem moagem	0,13

$$S = \frac{6}{\rho D}$$

Equação 4.1: Fórmula da área superficial (S) de um pó em função do diâmetro médio (D) das partículas e da densidade (ρ).

A tabela 4.7 informa a variação do BET em função das condições de processamento. Verifica-se que o álcool isopropílico resultou em um aumento de 50% da área superficial em comparação com a água bidestilada como meio de moagem, dado o valor de BET foi elevado de 9,33 para 14,04 m²/g para a mesma 1 hora de moagem. Este valor só foi atingido após 2 horas de moagem quando a água foi utilizada. O processo de moagem em álcool foi bastante eficiente dado que elevou em 200% o valor de BET para 1 hora de moagem.

Com respeito ao material mais fino (H.C. Starck), verificou-se uma melhora de 38% quando este foi moído por 1 hora (em álcool). Para 2 horas de moagem, verifica-se que não houve nenhum ganho expressivo de área superficial, sendo este valor de 4%. Comparando os valores aqui obtidos (13.65 m²/g) com a especificação do fabricante (H.C. Starck), cujos valores reportados variam 15 a 20 m²/g, verifica-se que a diferença é pequena.

Comparando os valores do pó ESK moído por 1 hora em álcool ou 2 horas em água com aqueles obtidos para o pó da H.C. Starck sem moagem, que já é especificado para sinterização convencional, atesta-se que o processo de moagem foi efetivo no aumento de área superficial.

Os materiais de composição 3, 6 e 7 não foram submetidos à análise de BET porque foram moídos nas mesmas condições que os materiais 1, 4 e 5, respectivamente. Desta forma assumiu-se que os valores devem ser similares.

O pó passa a ser considerado um corpo verde após a etapa de prensagem (uniaxial e isostática). Tabela 4.8 mostra a densidade a verde de cada pastilha, sendo as respectivas composições separadas por cores. A Figura 4.1 compara as densidades a verde com as condições de moagem das composições. Não observou-se diferença entre as densidades a verde das amostras do pó ESK moído em água e do pó ESK moído em álcool, apesar da moagem de 1 hora em álcool ter se mostrado mais eficiente. Constatou-se também que os corpos verdes de composição 4 e 6 (pó ESK com 2 horas de moagem em água) e de composição 5 e 7 (pó ESK com 2,5 horas de moagem em água) obtiveram densidades a verde bem similares (em torno de 60,5%) e compactaram com eficiência próxima aos dos pós da H.C. Starck moídos em álcool, (composições 8 e 9 obtiveram densidade média de 66,1 e 64,5%, respectivamente).

Tabela 4.7: Composição e parâmetros de processo.

C	Matriz B ₄ C	Adição de Cr ₃ C ₂	Meio de moagem	Tempo de moagem (horas)	Área Superficial Específica (m ² /g)
B ₄ C	CTEX	-	Sem moagem		6.52
1	CTEX	-	H ₂ O	1	9,33
2	CTEX	-	Álcool isopropílico	1	14.04
3	CTEX	2%	H ₂ O	1	-
4	CTEX	-	H ₂ O	2	12,13
5	CTEX	-	H ₂ O	2,5	13,02
6	CTEX	2%	H ₂ O	2	-
7	CTEX	2%	H ₂ O	2,5	-
B ₄ C	Starck	-	Sem moagem		13.65
8	Starck	-	Álcool isopropílico	1	18,87
9	Starck	-	Álcool isopropílico	2	19.63

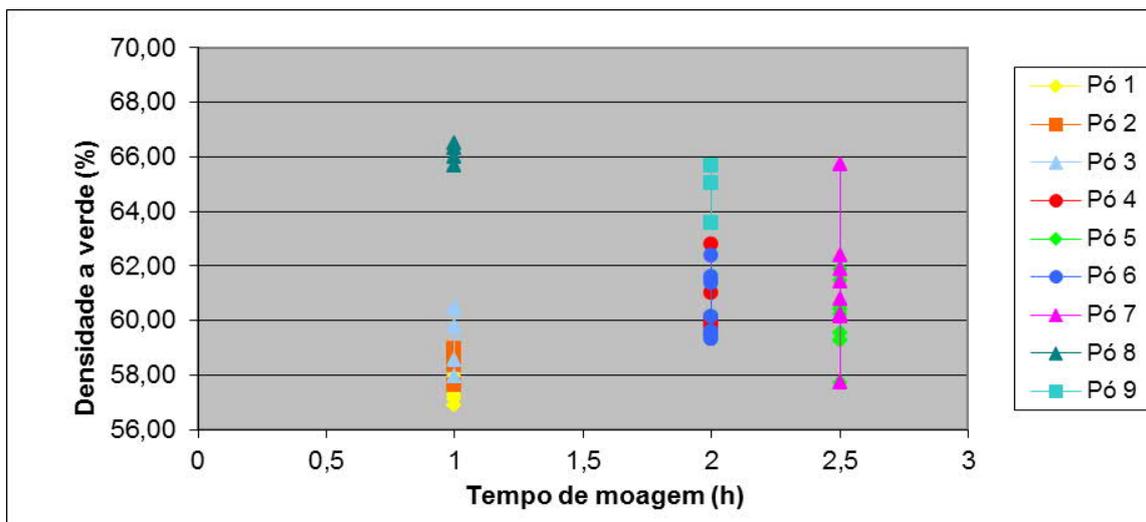


Figura 4.1: Relação entre tempo de moagem e densidade geométrica a verde.

Tabela 4.8: Densidade geométrica dos corpos verdes

C	Pastilha	Densidade a verde (%)	Amostras	Densidade a verde (%)
1	I-1	56,90	I-3	57,93
1	I-2	57,12	I-4	57,28
2	I-11	57,64	I-13	58,65
2	I-12	58,96	I-14	58,37
3	II-1	60,45	II-3	57,93
3	II-2	59,77	II-4	58,56
4	III-3	61,01	III-5	62,80
4	III-4	59,52	III-6	59,77
4	III-1	59,94	III1	59,94
4	III-2	60,08	III2	60,08
5	I-7	57,73	I-9	59,27
5	I-8	61,88	I-0	59,27
5	I-5	59,57	I1	60,25
5	I-6	61,49	I2	60,41
6	IV-1	59,61	IV-3	59,46
6	IV-2	60,13	IV-4	62,39
6	IV1	61,37	IV-5	61,63
6	IV2	61,53	IV-6	59,31

7	II-7	57,73	II-9	62,39
7	II-8	61,88	II-0	60,15
7	II-5	61,42	III1	65,74
7	II-6	60,25	II2	60,77
8	Disco 1	66,49	V1	65,99
8	Disco 2	66,32	V2	65,68
9	VI-1	65,65	VI-3	63,59
9	VI-2	65,04	VI-4	63,56

4.3. Difração de Raios-X

Neste trabalho a difração de raios-x foi utilizada para detectar fases contaminantes nas composições (1 a 9) submetidas à moagem e homogeneização.

A figura 4.2 mostram o difratograma do material 1 (em azul) e o do B₄C ESK como recebido (em rosa). A figura 4.3 mostra o difratograma do material 4 (em verde) e o do ESK como recebido (em rosa). Nos difratogramas dos materiais 1 e 4 foram identificados picos de SiC e grafite (C). O carbeto de silício foi oriundo do desgaste das esferas de moagem. O grafite pode ter sido proveniente tanto do pó como recebido como também da moagem de alta energia. Os picos do B₄C ESK como recebido estão indicados com círculos.

O difratograma do material 5 pode ser visualizado na Figura 4.4. Tanto o grafite quanto o carbeto de silício foram introduzidos pelo desgaste das esferas de moagem.

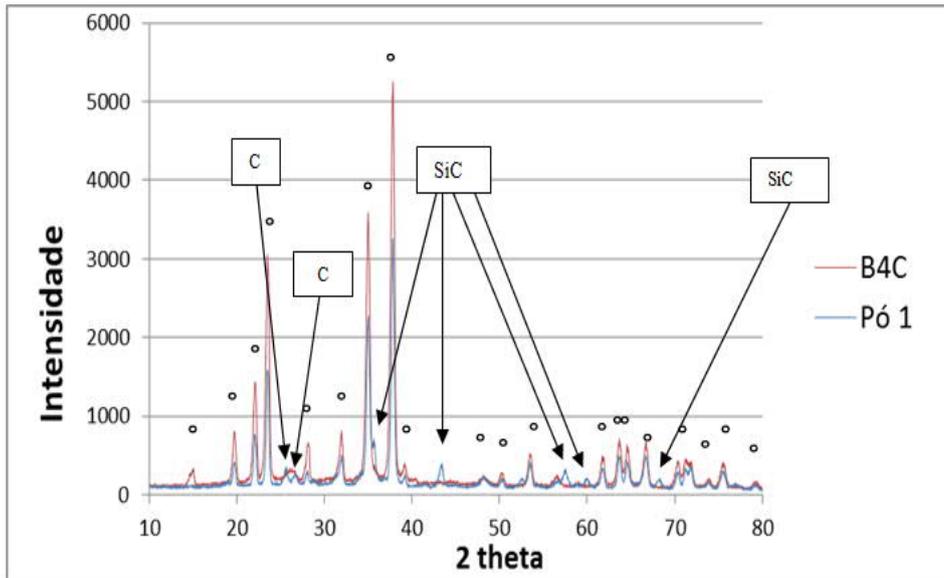


Figura 4.2: Comparação dos difratogramas do material 1 e o B₄C como recebido.

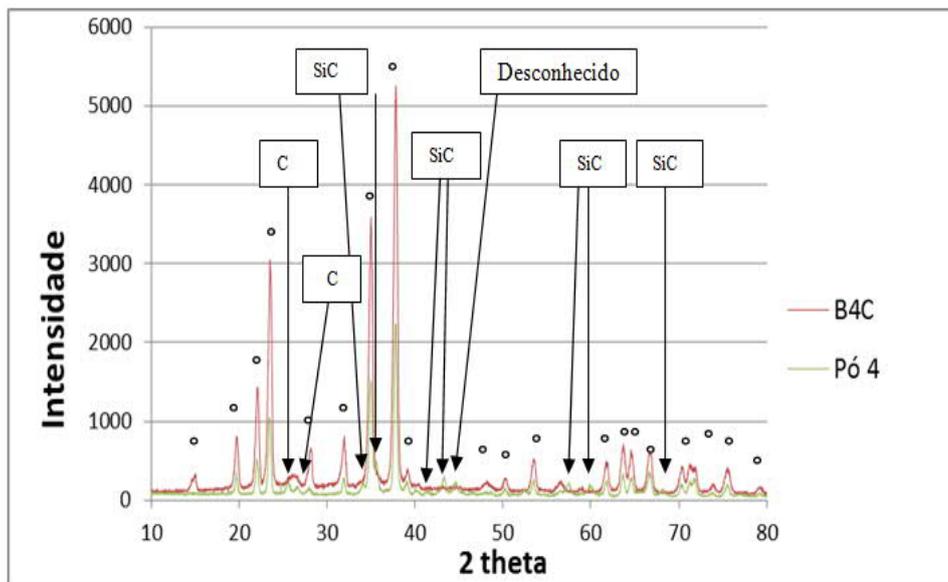


Figura 4.3: Comparação dos difratogramas do material 4 e o B₄C como recebido.

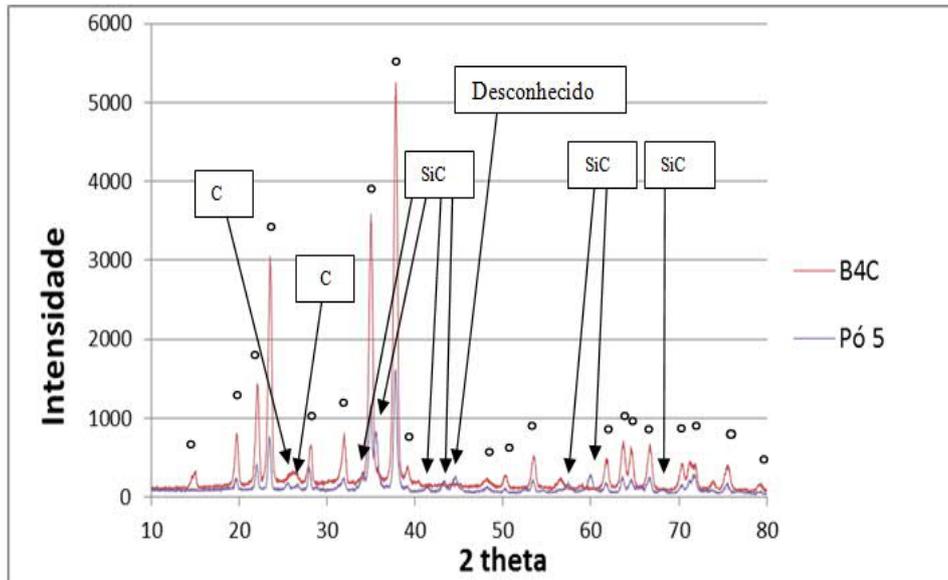


Figura 4.4: Comparação dos difratogramas do material 5 e o B_4C como recebido.

A seguir os difratogramas dos pós 3, 6 e 7, que possuem carbeto de cromo, foram sobrepostos ao difratograma deste aditivo, como pode ser visto nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, respectivamente. Nesses difratogramas estão assinalados os picos de difração dos materiais 3, 6 e 7 que coincidem com os do carbeto de cromo. No entanto, esses picos pertencem ao carbeto de boro e, portanto, também estão presentes nas composições que não possuem Cr_3C_2 (Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, mostradas anteriormente). Dessa forma, verificou-se que não existem picos característicos do carbeto de cromo nos difratogramas dos materiais 3, 6 e 7 por causa da baixa concentração de Cr_3C_2 na composição.

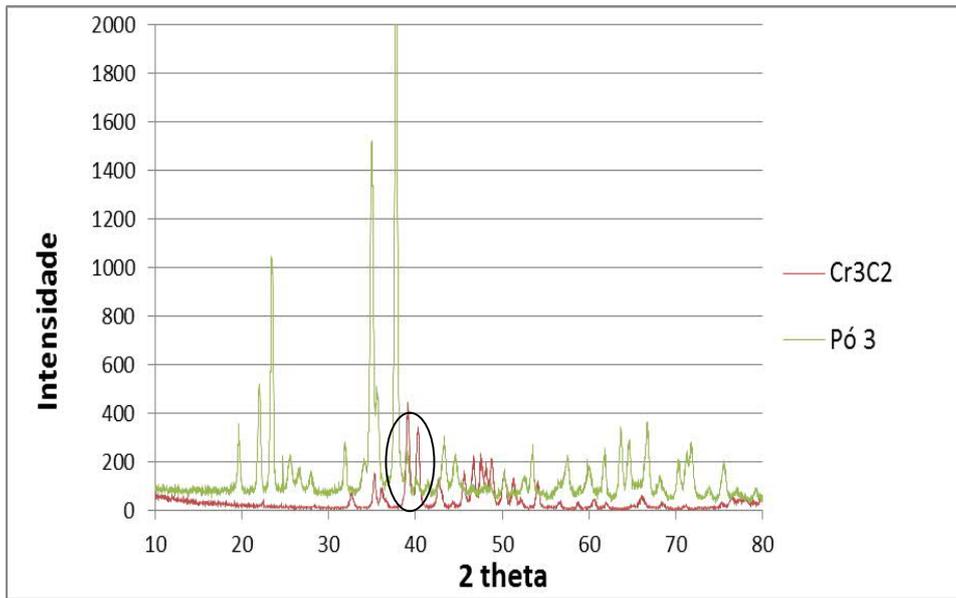


Figura 4.5: Sobreposição dos difratogramas do material 3 e Cr_3C_2 como recebido.

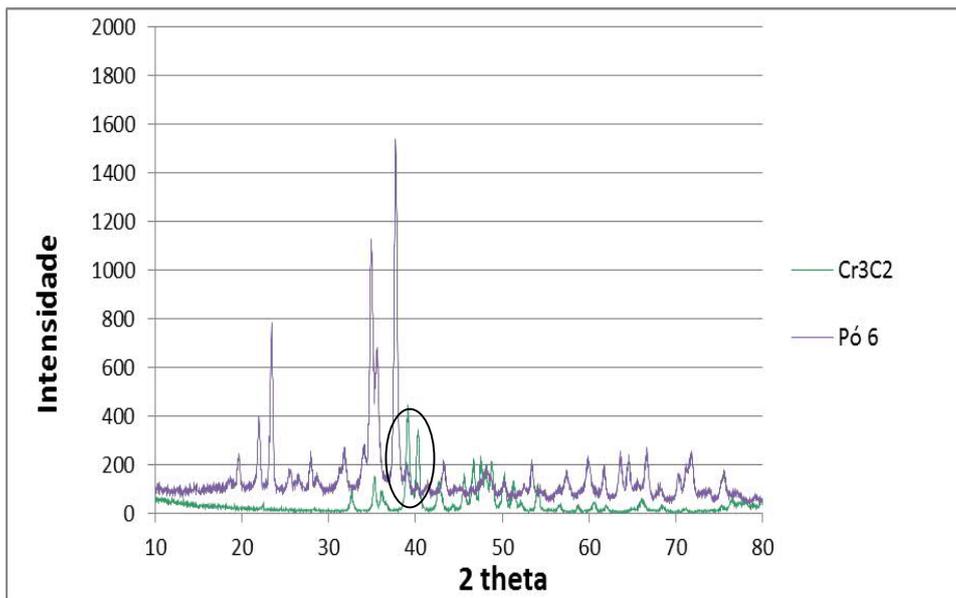


Figura 4.6: Sobreposição dos difratogramas do material 6 e Cr_3C_2 como recebido.

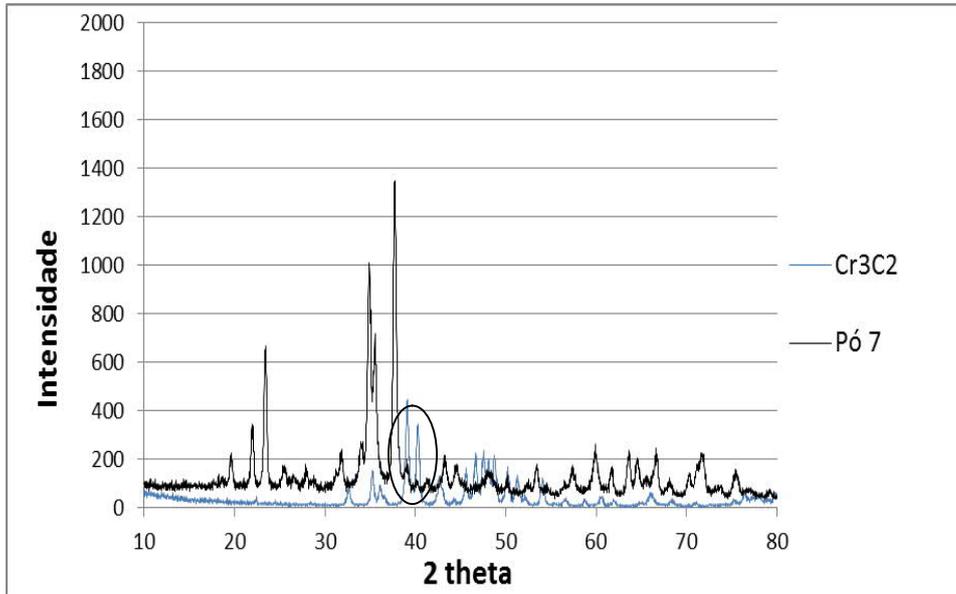


Figura 4.7: Sobreposição dos difratogramas do material 7 e Cr_3C_2 como recebido.

Os materiais 3, 6 e 7 também tiveram suas composições contaminadas por SiC durante a moagem de alta energia, como mostram as figuras 4.8, 4.9 e 4.10 que comparam os difratogramas dessas composições com o do B_4C da ESK. Os picos do B_4C ESK como recebido estão indicados com círculos.

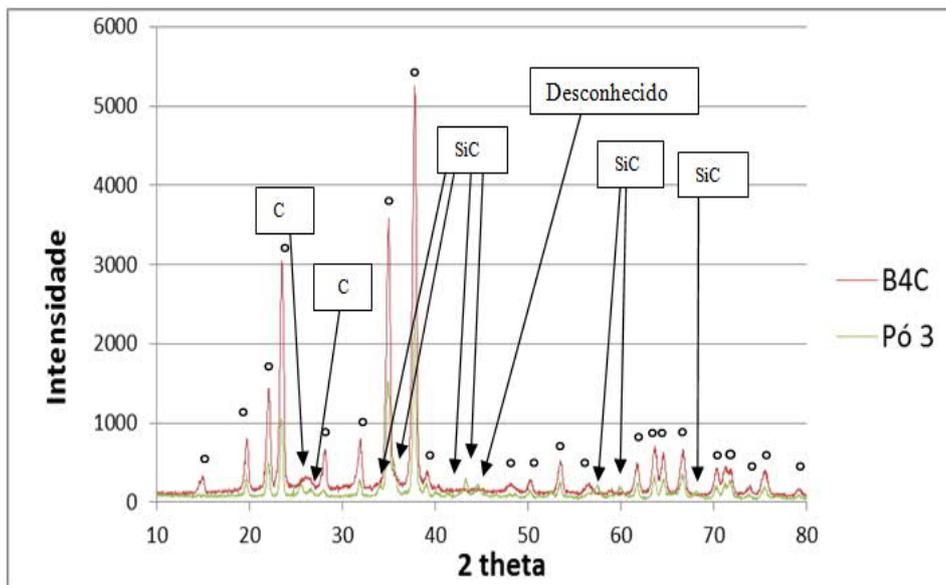


Figura 4.8: Comparação dos difratogramas do material 3 e o B_4C como recebido.

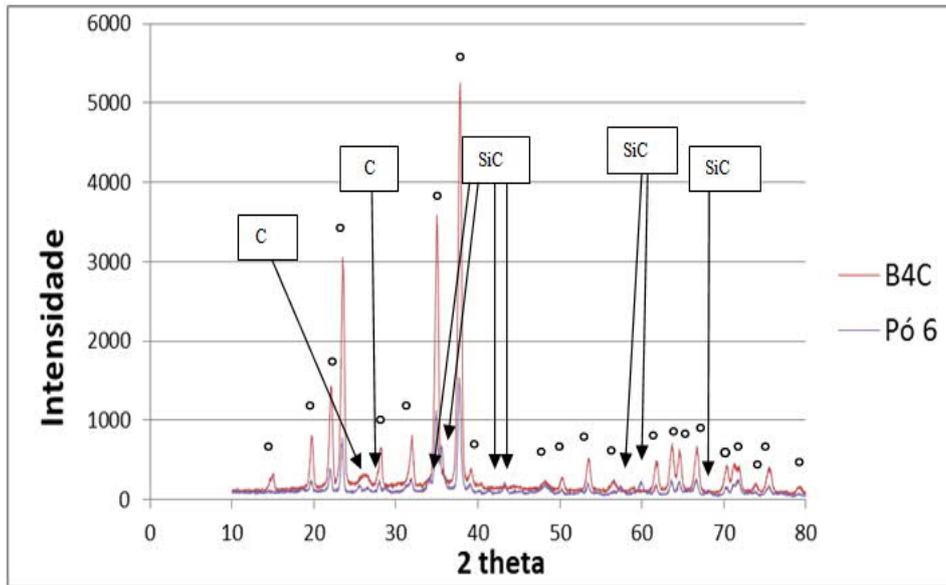


Figura 4.9: Comparação dos difratogramas do material 6 e o B₄C como recebido.

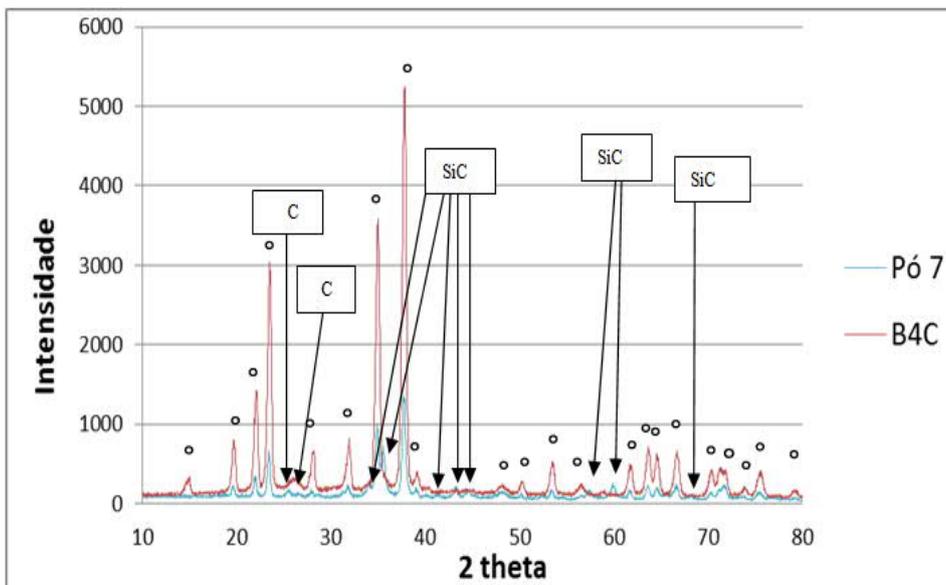


Figura 4.10: Comparação dos difratogramas do material 7 e o B₄C como recebido.

Os difratogramas dos materiais 8 e 9 são comparados aos difratogramas do B₄C da H.C. Starck nas Figuras 4.11 e 4.12 e, detectou-se a presença de grafite e SiC. Os picos do B₄C H.C. Starck como recebido estão indicados por círculos.

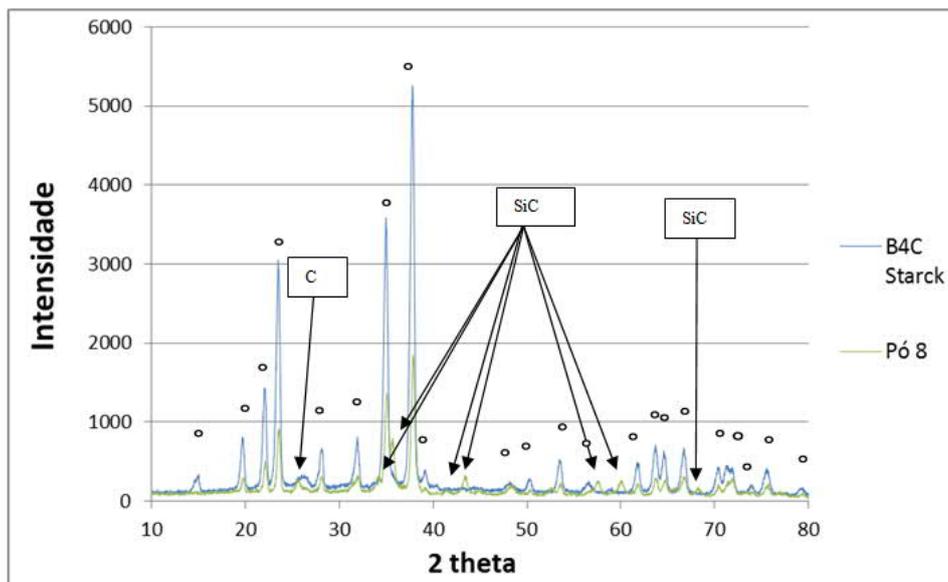


Figura 4.11: Comparação dos difratogramas do material 8 e o B₄C como recebido.

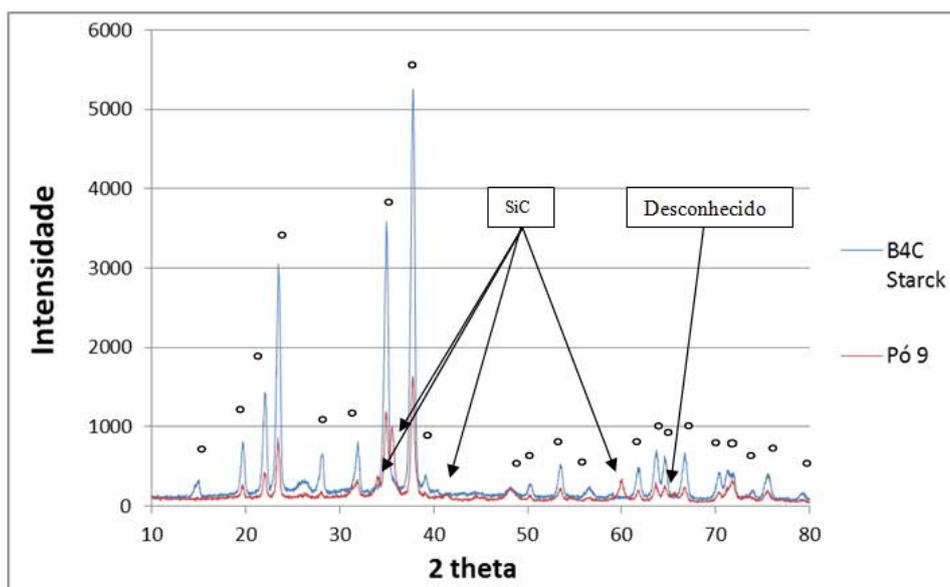


Figura 4.12: Comparação dos difratogramas do material 9 e o B₄C como recebido.

4.4. Densidade geométrica pós-sinterização

Estão dispostos na Tabela 4.9 os valores de densidade geométrica das amostras sinterizadas, onde as pastilhas estão agrupadas por cores que representam diferenças na composição química e outros parâmetros de processo.

Tabela 4.9: Densidade geométrica das amostras sinterizadas

C	Amostra	Densidade Geométrica (%)	Amostra	Densidade Geométrica (%)
1	I-1	82,36	I-3	83,10
1	I-2	82,81	I-4	82,54
2	I-11	58,69	I-13	68,47
2	I-12	67,97	I-14	67,78
3	II-1	86,61	II-3	87,85
3	II-2	85,92	II-4	86,54
4	III-1	64,57	III-3	67,76
4	III-2	64,24	III-4	69,99
4	III-5	73,73	III1	64,57
4	III-6	N/A	III2	64,24
5	I-7	66,16	I-9	71,11
5	I-8	69,70	I-0	69,64
5	I-5	64,03	II	75,58
5	I-6	65,56	I2	76,99
6	IV-1	67,40	IV-3	72,63
6	IV-2	66,73	IV-4	76,45
6	IV1	74,45	IV-5	72,69
6	IV2	74,34	IV-6	73,81
7	II-7	74,16	II-9	72,37
7	II-8	75,24	II-0	N/A
7	II-5	67,10	III	79,63
7	II-6	63,44	II2	74,33
8	Disco 1	74,25	V1	62,58
8	Disco 2	79,05	V2	65,25
9	VI-1	81,58	VI-3	81,79
9	VI-2	82,54	VI-4	82,98

Aferir a densidade geométrica das pastilhas sinterizadas permite confrontar a evolução destas em comparação ao estado a verde no que diz respeito, principalmente, à variação de massa e contração das dimensões. Os valores de densidade em si podem estar distantes do real já que nestes estão inclusos erros intrínsecos do processo de medição das

dimensões destas amostras, que têm poros cujo volume que não podem ser percebidos e tampouco descontados por ferramentas de medição macroscópicas.

A diferença da densidade geométrica relativa (a diferença entre a densidade geométrica das pastilhas sinterizadas e a densidade geométrica das mesmas pastilhas a verde) pode ser vista, em valores percentuais, na Figura 4.13.

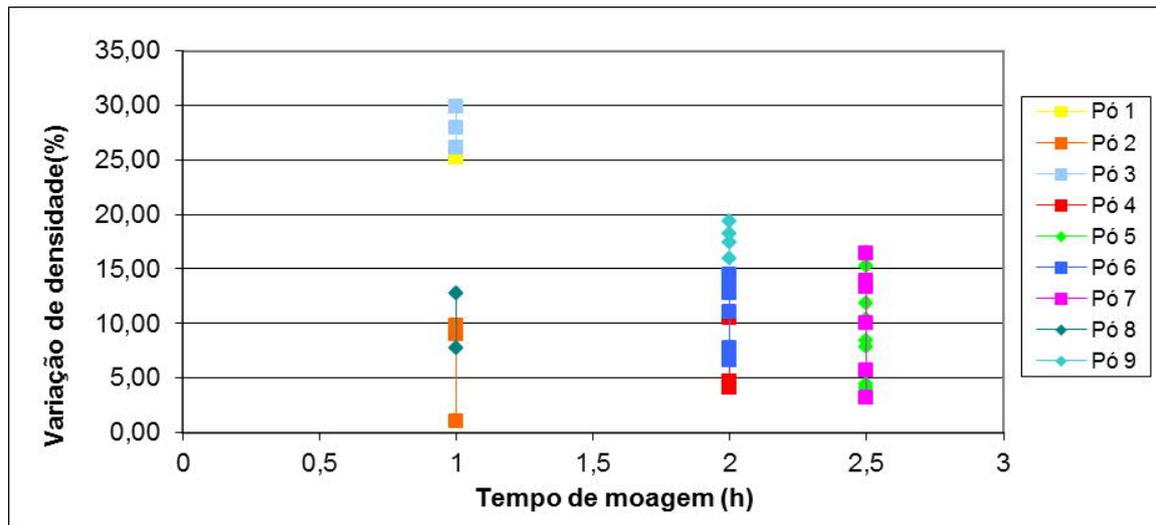


Figura 4.13: Evolução da densidade geométrica após a sinterização

É comum encontrar trabalhos anteriores, como o de Menezes [25], afirmando que densidade do corpo cerâmico aumenta diretamente proporcional ao aumento do tempo de moagem de alta energia, uma vez que o tamanho médio de partícula se reduz e favorece a sinterabilidade das mesmas e, paralelamente, há maior desgaste das micro esferas de carbeto de silício que, sendo mais denso que o carbeto de boro, contribui para o acréscimo da densidade, possibilitando à certas amostras de B_4C atingir densidade relativa superior a 100%. Entretanto, neste trabalho isso amostras com 100% de densidade não foram obtidas, como pode ser visto na tabela 4.9 e na Figura 4.13 porque durante o processo de moagem ocorreu a contaminação do B_4C ESK e da H.C. Starck. A figura 4.13 mostra que os materiais que sofreram 2 e 2,5 horas de moagem densificaram menos do que aqueles que sofreram moagem por apenas uma hora (materiais 1 e 3). Os materiais 2 e 8 (que também foram moídos por 1 hora) contaminaram mais do que os materiais 1 e 3 e por isso obtiveram densidades inferiores. A contaminação será melhor explicada nas seções seguintes.

4.5. Densidade pelo método de Arquimedes

A medição de densidade geométrica não considera a presença de poros no material, sendo capaz de gerar somente uma estimativa da densidade das amostras. Portanto, é realizado o método de Arquimedes para medir a real densidade do corpo cerâmico, levando em consideração os poros abertos e heterogeneidades na superfície.

As Tabelas 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 abaixo separam as amostras que foram submetidas aos seus respectivos ciclos de sinterização. A coloração das células novamente indica a composição e os parâmetros de processo do pó utilizado para preparar cada amostra, conforme mostrou a tabela 3.1. Foram utilizados seis ciclos térmicos distintos a fim de atingir máxima densificação dos corpos de prova. Além de densidade, foram medidos perda de massa, a contração (contração de diâmetro ou radial, e contração de altura) das pastilhas sinterizadas em comparação ao estado a verde. Os gases presentes nas atmosfera foram Ar (Argônio), N₂ (Nitrogênio) e He (Hélio).

Tabela 4.10: Dados resultantes das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°1.

C	Amostras	Densidade	Atmosfera	Perda de massa (%)	Cont. Diam (%)	Contração Altura (%)
1	I-1	86,33	Ar + N ₂	12,76	15,63	15,33
1	I-2	85,51	Ar + N ₂	12,84	15,57	15,67
1	I-3	85,38	Ar + N ₂	12,62	15,08	15,53
1	I-4	84,95	Ar + N ₂	12,84	15,48	15,33
3	II-1	90,08	Ar + N ₂	14,08	15,41	16,21
3	II-2	91,24	Ar + N ₂	13,81	15,56	15,90
3	II-3	88,85	Ar + N ₂	14,01	16,98	17,72
3	II-4	90,19	Ar + N ₂	14,23	16,15	17,45
5	I-7	69,10	Ar	17,54	10,71	9,76
5	I-8	70,60	Ar	17,45	10,08	9,34
4	III-3	71,94	Ar	18,53	12,18	11,98
4	III-4	69,60	Ar	18,53	12,43	12,08
7	II-7	74,02	Ar	18,33	10,08	9,05
7	II-8	73,38	Ar	18,04	11,82	10,36
6	IV-3	75,47	Ar	16,55	12,43	10,91
6	IV-4	75,51	Ar	16,60	11,98	12,16

Tabela 4.11: Dados resultantes das amostras submetidas ao ciclo de sinterização Nº 2.

C	Amostras	Densidade	Atmosfera	Perda de massa (%)	Cont. Diam (%)	Cont. Alt (%)
5	I-5	66,76	Ar	19,93	9,29	9,47
5	I-6	68,67	Ar	19,74	9,31	8,48
7	II-5	64,18	Ar	20,39	9,86	10,33
7	II-6	67,62	Ar	22,53	9,33	10,49
4	III-1	66,10	Ar	19,11	8,78	9,77
4	III-2	65,24	Ar	20,38	9,27	9,53
6	IV-1	64,92	Ar	18,95	10,75	10,01
6	IV-2	-	Ar	19,94	10,04	10,86

Tabela 4.12: Dados resultantes das amostras submetidas ao ciclo de sinterização Nº 3.

C	Amostras	Densidade	Atmosfera	Perda de massa (%)	Cont. Diam (%)	Cont. Alt (%)
5	I-9	73,10	Ar	18,98	12,44	11,93
5	I-0	73,92	Ar	19,35	12,17	11,02
7	II-9	74,46	Ar	21,22	12,14	12,03
7	II-0	73,69	Ar	x	12,48	12,81
4	III-5	72,84	Ar	18,98	11,61	11,68
4	III-6	73,07	Ar	x	12,39	11,36
6	IV-5	75,86	Ar	19,54	11,83	12,26
6	IV-6	75,38	Ar	19,09	13,34	13,43

Tabela 4.13: Dados resultantes das amostras submetidas ao ciclo de sinterização Nº4.

C	Amostras	Densidade	Atmosfera	Perda de massa (%)	Cont. Diam (%)	Cont. Alt (%)
8	Disco 1	74,3	He	19,07	10,08	10,37
8	Disco 2	81,2	He	17,35	11,25	11,96
5	I1	79,5	He	17,71	13,28	12,81
5	I2	75,2	He	17,64	13,62	13,42
7	II1	83,2	He	25,69	15,35	14,44
7	II2	74,7	He	19,47	13,52	12,01
4	III1	73,3	He	16,98	12,17	12,67
4	III2	69,0	He	17,65	10,81	10,49
6	IV1	75,5	He	17,81	12,48	11,60
6	IV2	73,9	He	17,91	12,14	12,03
8	V1	63,4	He	20,64	5,70	5,93

8	V2	67,1	He	20,11	6,70	7,66
---	----	------	----	-------	------	------

Tabela 4.14: Dados resultantes das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°5.

C	Amostras	Densidade	Atmosfera	Perda de massa (%)	Cont. Diam (%)	Cont. Alt (%)
9	VI-1	83,10	He	5,73	9,06	8,27
9	VI-2	83,22	He	6,03	9,36	9,86
2	I-11	69,31	He	3,71	-0,57	6,52
2	I-12	69,42	He	4,28	5,92	6,20

Tabela 4.15: Dados resultantes das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°6.

C	Amostras	Densidade	Atmosfera	Perda de massa (%)	Cont. Diam (%)	Cont. Alt (%)
9	VI-3	82,61	He	5,58	9,77	9,84
9	VI-4	83,63	He	6,16	10,43	10,39
2	I-13	68,90	He	3,52	5,96	6,55
2	I-14	68,82	He	3,91	6,04	6,25

Durante a medição de densidade por Arquimedes, foi constatada a presença de contaminação nas amostras sinterizadas mais recentemente (nos ciclos de sinterização N°5 e 6), como pode ser visto na Figura 4.14. A cor do agente contaminante se assemelhou à de óxido de ferro. Como o B_4C ficou exposto à parede dos copos de moagem, a adição de agentes metálicos foi atribuída ao processo de moagem. Como os copos de moagem são feitos de aço inoxidável revestido com carbetos de tungstênio e cobalto, conclui-se que a contaminação vista na Figura 4.14 contenha elementos metálicos tais como ferro, cromo, níquel, tungstênio e cobalto em quantidades relativas até então desconhecidas.

A contaminação por carbetos de silício já havia sido detectada por ensaios de Difração de Raios-X. O teor de SiC nas composições foi estimado por balanço de massa e encontra-se faixa de 7 a 12% (a massa de cada pó foi pesada antes e após a moagem). Pelo fato de terem sido usadas esferas de alumina na homogeneização, a contaminação por esse composto também existe. Os balanços de massa realizados estimam que o teor de Al_2O_3 podem variar 3 a 5% em massa (a massa dos pós foram pesadas antes e após a homogeneização). Não foi constatada a presença alumina no DRX, indicando que fases com teores da ordem de 5% não são detectados. Como nenhuma fase metálica foi identificada nos difratogramas, inferi-se que a contaminação tenha, na pior das hipóteses,

teor semelhante ao da alumina. Mesmo em teores relativamente pequenos, a presença dos metais mencionados prejudicou muito a densificação do B₄C ESK/ CTEX e H.C. Starck, como será discutido na seção 4.6.

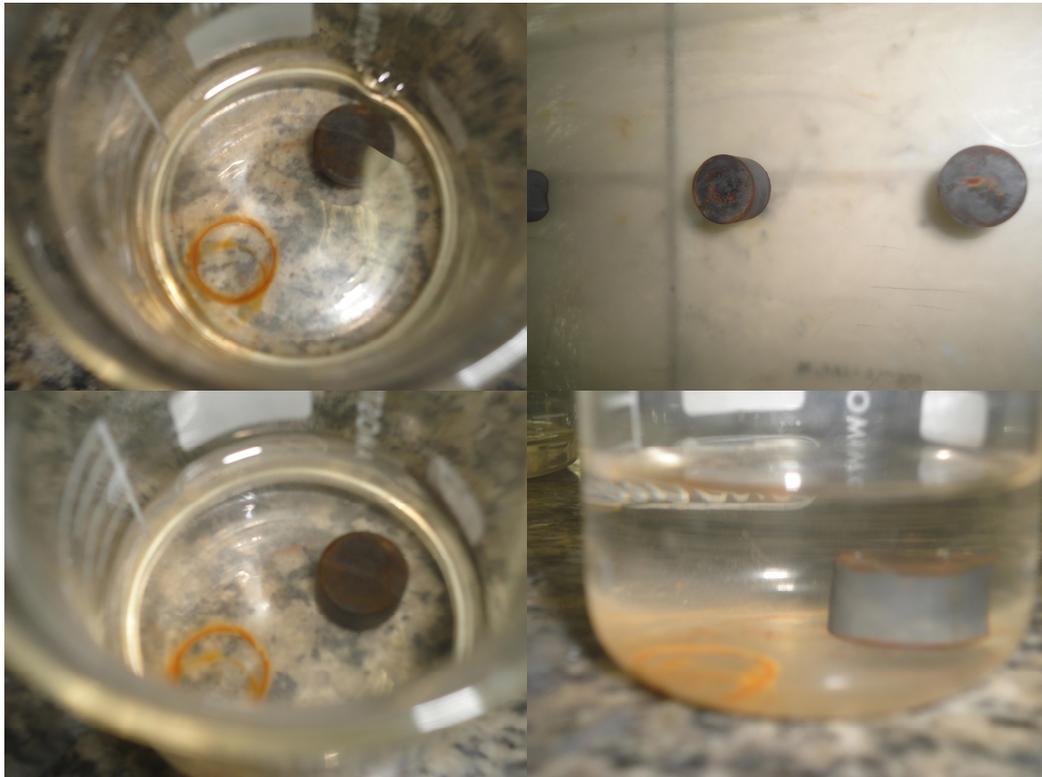


Figura 4.14: Manifestação visual da contaminação durante o ensaio de densidade pelo método de Arquimedes. As pastilhas foram derivadas dos pós 2 e 9.

4.6. Densidade, perda de massa e contração das amostras

A sinterização em estado sólido pode ser dividida em três estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial, as partículas percorrem curtas distâncias e, sob o efeito de rotação, se reposicionam para maximizar os pontos de contatos entre elas, permitindo a partir destes a formação de ligações químicas onde a energia superficial é suficientemente alta, ocorrendo então a formação do pescoço, redução dos vazios entre partículas e aumento de densidade relativa de até 3% [26]. A formação do pescoço está ilustrada de maneira simplificada na Figura 4.15.

No estágio intermediário ocorre o crescimento do pescoço, e distância média entre o centro das partículas se reduz, diminuindo também a porosidade e prosseguindo enquanto

os poros estiverem interconectados, possibilitando o corpo cerâmico a atingir densificação até 90% quando finalmente os poros se encontram isolados nas extremidades do corpo cerâmico, abertos à superfície, havendo também crescimento de grão [27][28].

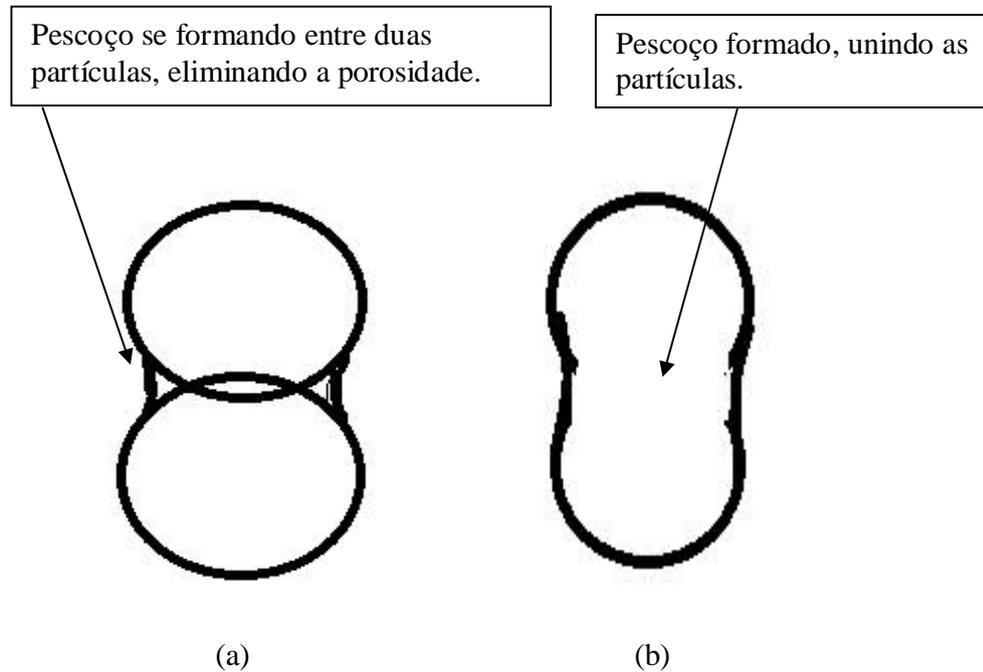


Figura 4.15: (a) Modelo simplificado de duas partículas se aproximando em e (b) a formação do pescoço e a redução volumétrica dos poros.

O terceiro e último estágio consiste na difusão de poros pelos contornos de grãos conforme o crescimento de grão prossegue. Caso o crescimento de grão ocorra numa taxa muito rápida, os contornos se difundem mais rápidos do que a porosidade e consequentemente ao invés de haver remoção da porosidade remanescente, os poros ficarão aprisionados no interior dos grãos e não serão eliminados. O aprisionamento de poros dentro de grãos também pode ocorrer no segundo estágio [6]. A figura 4.16 mostra quais estágios de sinterização cada amostra atingiu em função do tempo de moagem, sendo, pois, o processo de cominuição o responsável por conceder reatividade às partículas. A variação de densidade percentual, desta vez, é calculada sobre a diferença entre os resultados gerados pelo ensaio de Arquimedes e a densidade geométrica a verde. Verifica-se então que apenas as pastilhas II-1, II-2 e II-4 atingiram o estágio final da sinterização (densidades relativas acima de 90%).

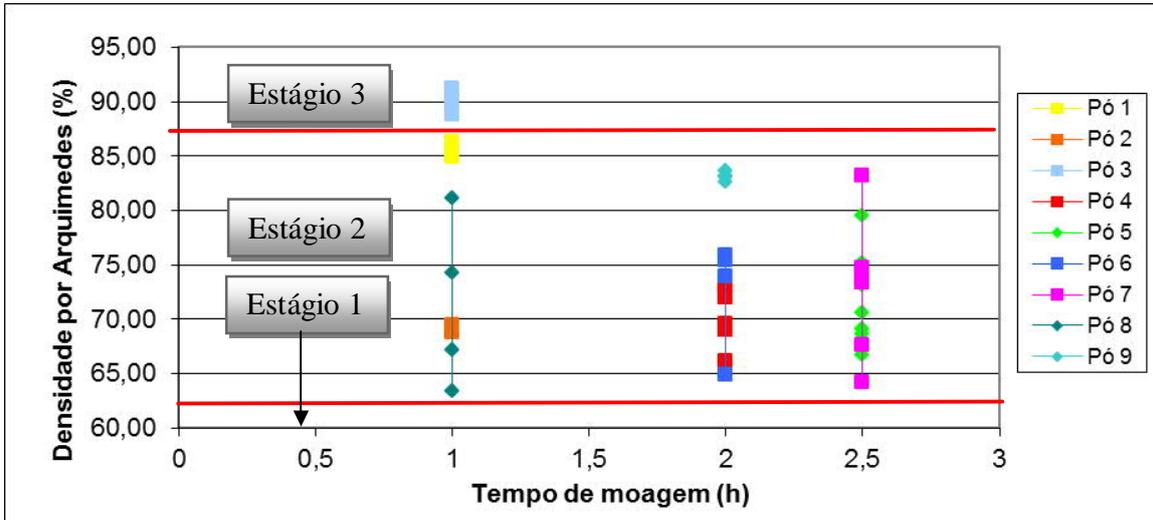


Figura 4.16: Partículas cuja evolução de densidade atingiu o estágio 2 de de densificação na sinterização.

A partir dos dados de densidades, perda de massa, contração de altura e radial resultantes da sinterização, é possível discutir o efeito dos parâmetros de sinterização sobre a densidade final das amostras. Dentre esses parâmetros é possível destacar composição química, atmosfera de sinterização, temperatura de patamar, entre outros que serão discutidos nas seções 4.6.1, 4.6.2, 4.6.3, 4.6.4, 4.6.5 e 4.6.6. A figura 4.17 mostra os ciclos de sinterização que serão discutidos.

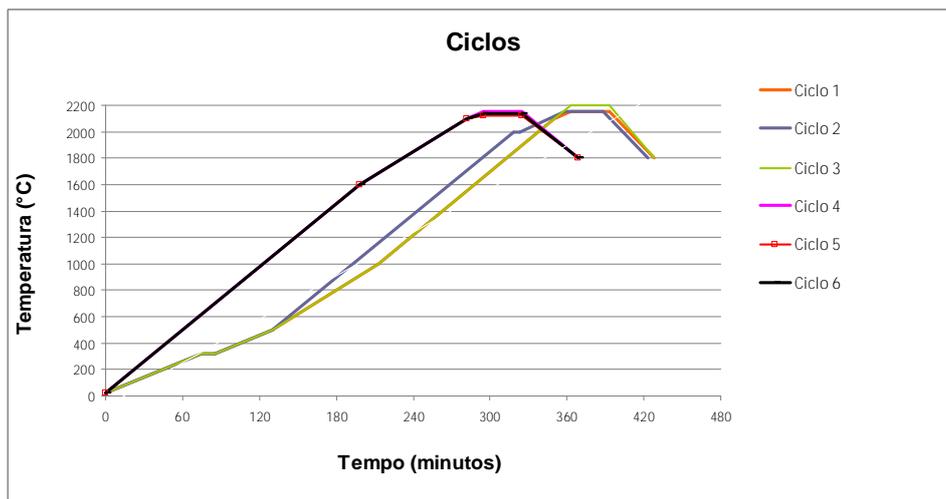
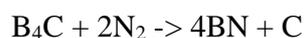


Figura 4.17: Comparação entre temperatura de patamar e duração dos ciclos de sinterização.

4.6.1. Ciclo de Sinterização N°1

A partir das informações contidas na Figura 4.18, foi possível inferir que as amostras oriundas dos pós de composição 1 e 3 obtiveram melhores densidades (em torno de 85% e 90%, respectivamente) enquanto que as demais amostras (materiais 4, 5, 6 e 7) tiveram altas perdas de massa e, conseqüentemente, baixa densidade relativa.

Os materiais 1 e 3 foram sinterizados com atmosfera de Ar+N₂ e não alcançaram 100% de densidade. Uma possível explicação foi sugerida por Frage, et al [29], que afirmou que a presença de N₂ não é benéfica à sinterização de B₄C porque pode favorecer a seguinte reação:



Esta reação pode ocorrer na superfície das partículas de B₄C, formando BN e carbono livre e impedir a densificação antes de 95%. Por essa razão, N₂ não foi mais utilizado na atmosfera de sinterização. Os materiais 4, 5, 6 e 7 foram sinterizados sob atmosfera de Ar neste ciclo.

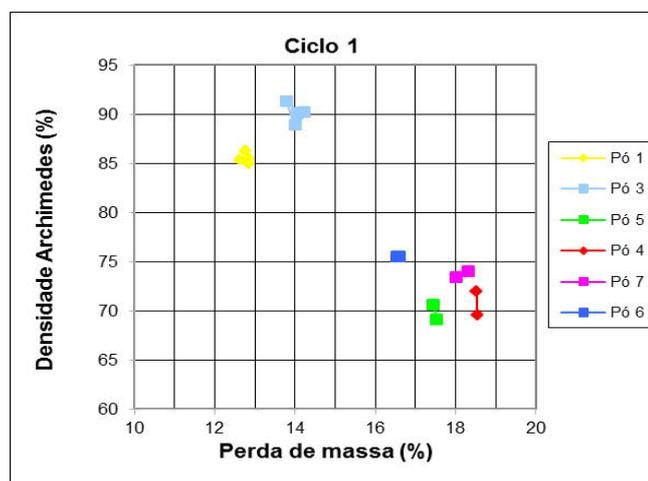


Figura 4.18: Relação entre densidade e perda de massa das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°1.

Mesmo após ter eliminado o N₂ da atmosfera de sinterização (somente Argônio foi usado), a sinterabilidade do B₄C ESK não foi favorecida. Temos que as amostras de

composição 4 e 6 obtiveram densidades entre 70 e 75%. Nestas composições, o boro amorfo foi adicionado na homogeneização do material, ou seja, este aditivo não sofreu cominuição. A adição de boro amorfo como recebido (com BET de 10,39 m²/g) pode ter desfavorecido a sinterabilidade do B₄C da ESK.

Acerca dos materiais 4, 5, 6 e 7, foi observada grande volatilização durante a sinterização (perda de massa superior a 16%). Alta volatilização de matéria-prima pode significar que o material está submetido a uma temperatura superior à de densificação. No entanto, essa hipótese foi descartada porque os materiais 1 e 3, submetidos ao mesmo ciclo, e apresentaram volatilização da ordem de 14%. Como os materiais 1 e 3 (com BET de 9,33m²/g) densificaram mais que os materiais 4, 5, 6 e 7 (com BET entre 12 e 13 m²/g), conclui-se que a baixa sinterabilidade foi causada pelo crescente aumento do tempo de moagem (2 e 2,5 horas) e seu consequente aumento do teor de contaminantes.

A figura 4.18 mostra que em todas as amostras com 2% de Cr₃C₂ atingiram maior densificação em comparação às amostras processadas de maneira semelhante. Por exemplo, as pastilhas de composição 3 (2% Cr₃C₂) obtiveram densidade maior que as de composição 1. As amostras de composição 6 (2% Cr₃C₂) densificaram mais do que as de composição 4, e, por fim, as amostras de composição 7 (2% Cr₃C₂) atingiram melhores densidades que as de composição 5.

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram a relação entre a densificação e a contração dimensional das amostras submetidas ao Ciclo de sinterização N°1, onde é perceptível que as amostras que mais densificaram durante o ciclo térmico (composições 1 e 2) obtiveram, também, maior nível de contração de altura e diâmetro (superior a 15%).

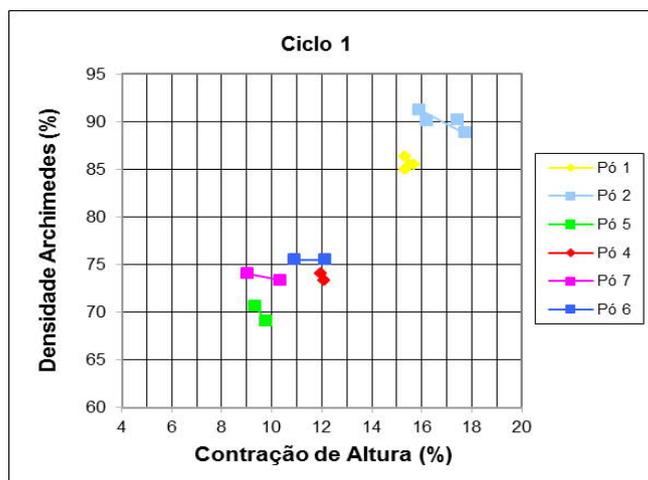


Figura 4.19: Relação entre densidade e contração de altura das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°1.

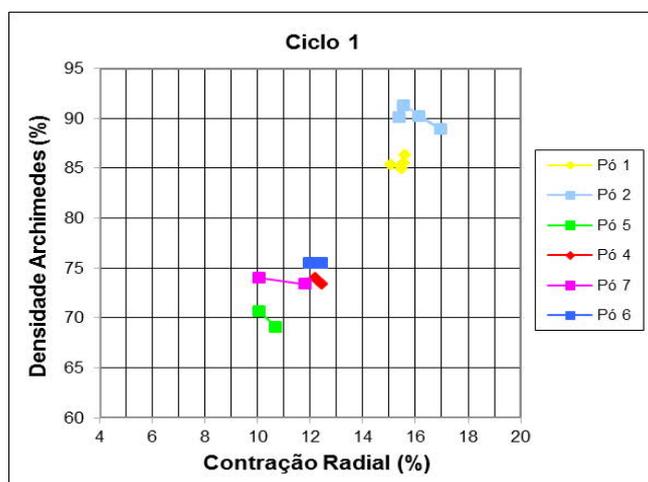


Figura 4.20: Relação entre densidade e contração de diâmetro das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°1.

4.6.2. Ciclo de Sinterização N°2

Os materiais submetidos a este ciclo foram os de composição 4, 5, 6 e 7, com valores de BET similares (entre 12 e 13 m²/g). Verifica-se na Figura 4.21 que os pós de composição 4, 5, 6 e 7 submetidos a este ciclo apresentaram valores de densidade entre 65 e 70%, ou seja, inferiores à faixa de 70 e 75% que atingiram no Ciclo 1. Ao mesmo tempo, a volatilização das composições 4, 5, 6 e 7 foi maior para o Ciclo 2: a perda de massa foi de 19 a 23 %, enquanto que para o Ciclo 1 a faixa era de 16,5 a 18,5% para esses mesmos materiais.

Tanto no Ciclo 1 quanto no Ciclo 2, os materiais 4, 5, 6 e 7 foram submetidos à atmosfera de Ar. A taxa de aquecimento foram similares nos Ciclos 1 e 2. No entanto, no Ciclo 1, a pressão de Ar no patamar foi mantida em 0,46 atm, enquanto no Ciclo 2, no qual foi aplicado vácuo, com pressão da ordem de $4,21 \cdot 10^{-4}$ atm. O alto vácuo mostrou favorecer a volatilização e prejudicado a densificação a 2150°C.

A partir da figura 4.21, constatou-se que as amostras do Pó 5 volatilizaram menos e consequentemente resultaram em densidades maiores (67,7%) do que as pastilhas do material 7 (65,9%). Não foi possível verificar se o material 4 densificou mais que o 6 porque na média as densidades foram similares, 65,67% e 64,92%, respectivamente. Assim, constatou-se que a presença de contaminantes metálicos foi fatal à densificação, impossibilitando avaliar a ação de 2% de Cr_3C_2 na composição.

Os gráficos comparativos acerca das contrações dimensionais podem ser vistos nas figuras 4.22 e 4.23.

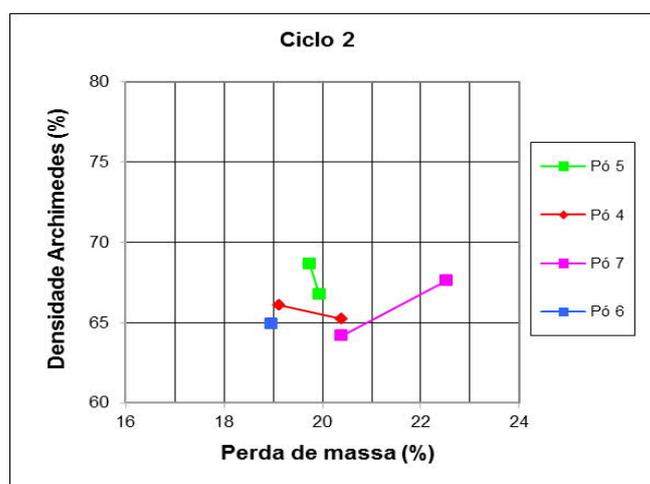
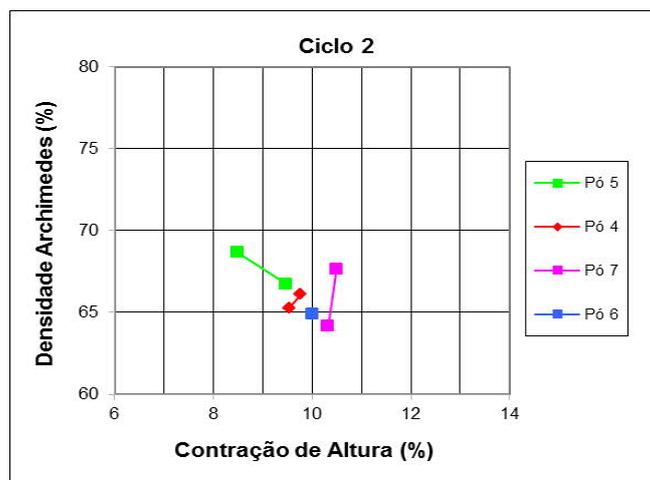
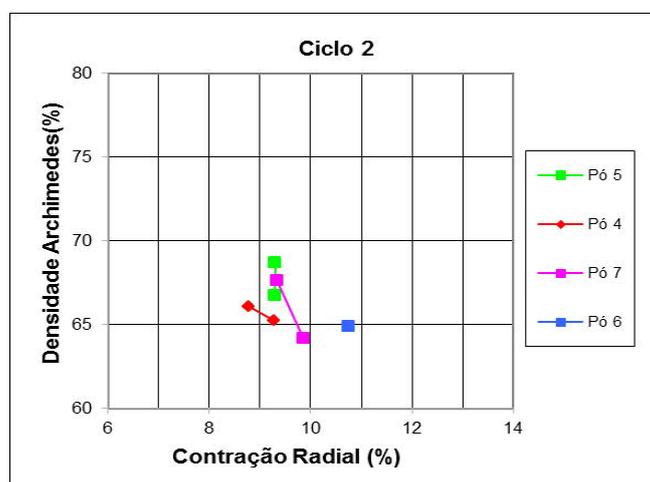


Figura 4.21: Relação entre densidade e perda de massa das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°2.



Figuras 4.22: Relação entre densidade e contração de altura das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°2.



Figuras 4.23: Relação entre densidade e contração de diâmetro das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°2.

4.6.3. Ciclo de Sinterização N°3

Os materiais submetidos a este ciclo foram os de composição 4, 5, 6 e 7, com valores de BET similares (entre 12 e 13 m²/g). Para o Ciclo 3, foram feitas duas alterações em comparação ao Ciclo 2: aumento da temperatura de patamar para 2200°C e aumento da pressão de patamar para 0,46 atm. Como mostra a figura 4.24, no Ciclo 3, os materiais 4, 5 e 6 volatilizaram cerca de 19%, (ligeiramente menor que no Ciclo 2), por causa do aumento da pressão de patamar (de 4,21*10⁻⁴ atm para 0,46 atm).

Constatou-se que, por causa da redução da volatilização, houve aumento da densificação dos Pós 4 e 6 melhorou em comparação ao Ciclo 2 e até mesmo ao Ciclo 1. O

material 7 também densificou mais no ciclo 3, embora sua volatilização tenha aumentado. A densificação do Pó 5 manteve-se no mesmo nível em comparação aos ciclos anteriores.

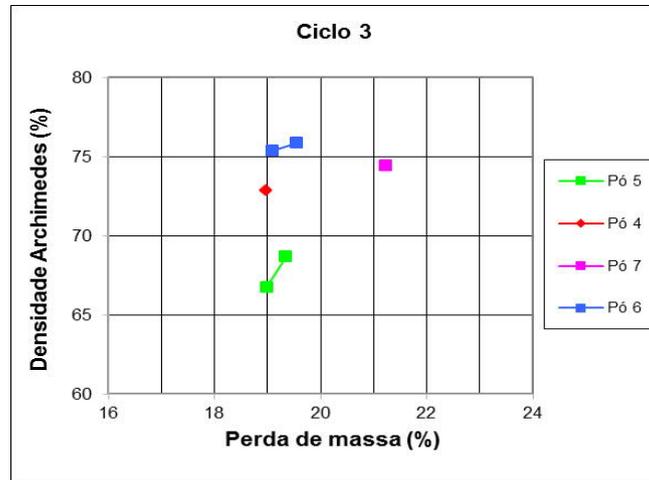


Figura 4.24: Relação entre densidade e perda de massa das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°3.

Sobre o efeito do carbeto de cromo, nota-se ainda que as amostras com 2% de carbeto de cromo (materiais 6 e 7), apresentaram maior densidade do que os pós 4 e 5 (sem Cr_3C_2), respectivamente. Na Figura 4.25 foi observado que os materiais 6 e 7 (2% Cr_3C_2) tiveram maior contração de altura (>12%) que os materiais 4 e 5 (10-12%). Os materiais 6 e 7 atingiram contração de altura superiores no ciclo 3 do que no ciclo 2 (<11%). Os materiais 4 e 5 também contraíram mais no ciclo 3 do que no ciclo 2 (8,5-10%). Como mostra a figura 4.26, todas as amostras tiveram contração radial semelhante no ciclo 3, da ordem de 11,5 a 13,5%, enquanto que no ciclo 2 as amostras contraíram da ordem de 8,5 a 11%. A contração radial desses mesmos materiais no ciclo 1 foi de 10 a 13%, similar ao do ciclo 3.

Dessa forma, conclui-se que o aumento da temperatura de patamar de 2150 para 2200°C e o aumento da pressão de patamar de $4,21 \cdot 10^{-4}$ atm para 0,46 atm favoreceram a densificação das pastilhas dos materiais 4, 5, 6 e 7. Os materiais 6 e 7, com 2% Cr_3C_2 , mostraram resultados mais promissores. No entanto, a contaminação inibiu a densificação dos materiais com BET entre 12 e 13 m^2/g .

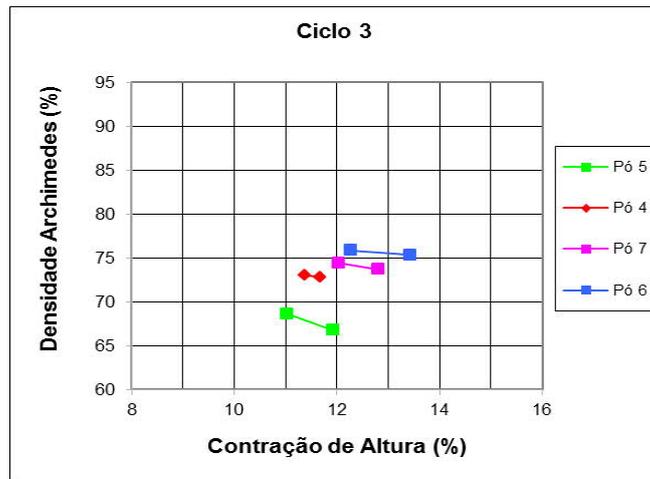


Figura 4.25: Relação entre densidade e contração de altura das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°3.

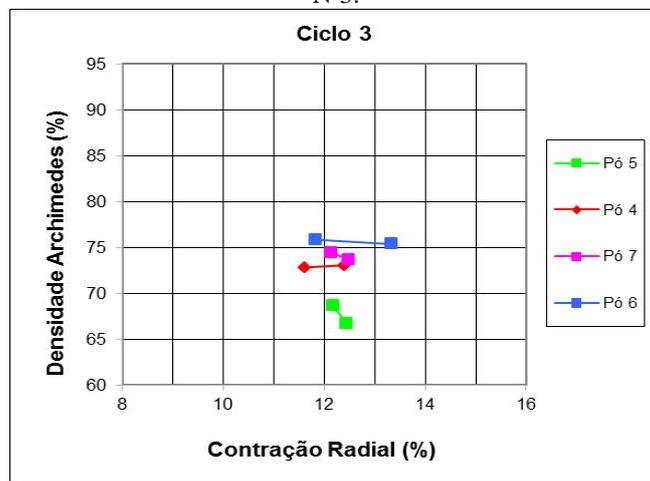


Figura 4.26: Relação entre densidade e contração de diâmetro das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°3.

4.6.4. Ciclo de Sinterização N°4

Os materiais submetidos a este ciclo foram os de composição 4, 5, 6 e 7, com valores de BET similares (entre 12 e 13 m²/g), e o pó H.C. Starck de composição 8 (BET de 18,89m²/g). A pressão e temperatura no patamar do Ciclo 4 foram de 0,18 e 2150°C, respectivamente.

A partir dos dados da Figura 4.27, temos que, o nível de volatilização dos materiais 4, 5 e 6 diminuiu para 17-18% no Ciclo 4, em comparação ao Ciclo 3 (acima de 19%) por causa da redução de temperatura (de 2200° no ciclo 3 para 2150°C no ciclo 4). Nada se pode concluir sobre o material 7, pois a dispersão foi muito grande. Como consequência da

menor volatilização, a densificação dos materiais 4, 5, 6 e 7 também aumentou no ciclo 4 (70 a 83%) em comparação ao ciclo 3 (64 a 76%) e em comparação ao ciclo 1 (entre 70-75%).

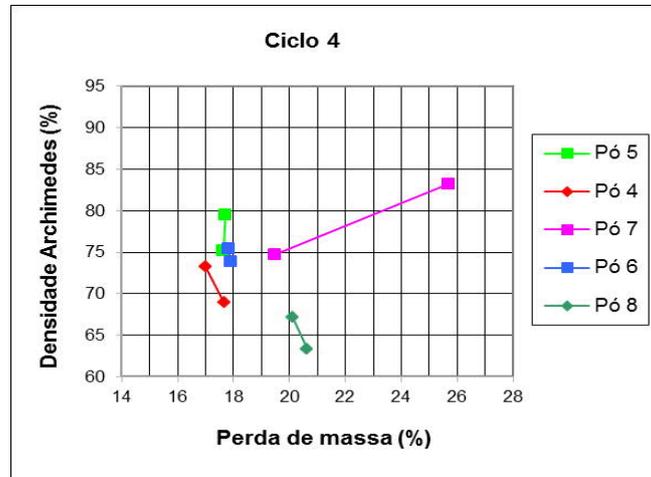


Figura 4.27: Relação entre densidade e perda de massa das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°4.

A atmosfera (0,18 atm no patamar) foi de He e se mostrou mais eficaz tanto em reduzir a volatilização dos materiais 4, 5, 6 e 7 em comparação ao Ciclo 1 (entre 70-75%), cuja temperatura de patamar também foi de 2150°C. O pó 8 (H.C. Starck), mesmo tendo 18,89 m²/g de BET, densificou apenas 5% em comparação ao valor a verde. Como pode ser visto nas figuras 4.28 e 4.29, o material da H.C. Starck (Pó 8) foi o que menos sofreu contração. Dessa forma, inferi-se que os materiais 4, 5, 6, 7 e 8 tiveram a densificação mais prejudicada por contaminantes

As amostras contendo 2% de carbeto de cromo (pós 6) mostraram-se ligeiramente mais densas (2%) em comparação ao pó 4. Devido à dispersão dos valores referentes ao material 7, não se pode concluir se o carbeto de cromo favoreceu a densificação deste pó.

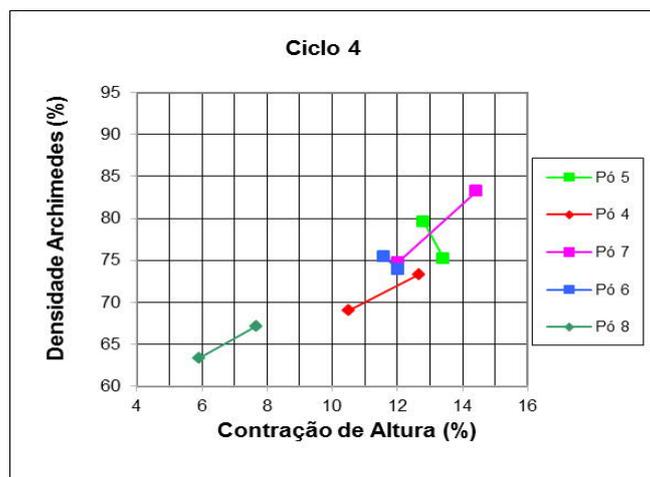


Figura 4.28: Relação entre densidade e variação de altura das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°4.

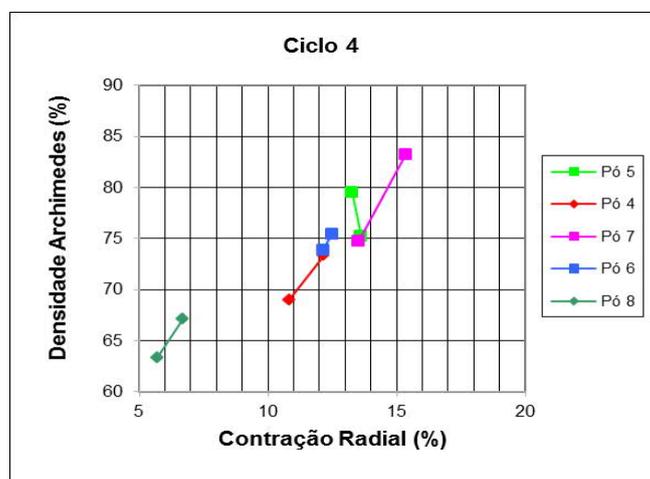


Figura 4.29: Relação entre densidade e contração de diâmetro das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°4.

4.6.5. Ciclo de Sinterização N°5

O objetivo do Ciclo 5 foi comparar o efeito de 1h de moagem em álcool isopropílico sobre a densificação do material ESK/ CTEX + 1% de Bam (Pó 2) e de 2h de moagem (álcool isopropílico) do pó da H.C. Starck + 1% de Bam (Pó 9). Diferentemente do pó 8, o Bam foi adicionado logo na etapa de moagem do pó 9, afim de aumentar a área superficial do aditivo. A atmosfera utilizada foi de He, mantendo 0,18 atm como pressão de patamar. A temperatura de patamar utilizada foi de 2125°C com o intuito de reduzir a volatilização.

Como resultado, o material 9 volatilizou menos (<10%) e densificou mais que o material 8 (~85%), como mostra a Figura 4.30. Tanto a adição de boro amorfo na moagem

do pó H.C. Starck quanto a redução de temperatura pode ter favorecido a sinterabilidade. Já o pó 2, da ESK, de área superficial de 14.04 m²/g (superior aos dos materiais moídos em H₂O bidestilada), resultou em densidades superiores a 70% (cerca de 5% a mais do que a densidade a verde). Como discutido previamente, o álcool isopropílico se mostrou mais eficiente para a moagem do B₄C da ESK, porém a contaminação de elementos metálicos atingiu níveis fatais para este pó em apenas uma hora de moagem.

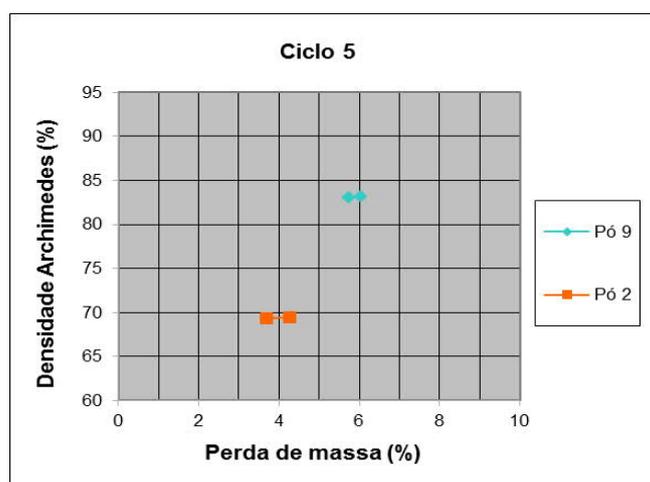


Figura 4.30: Relação entre densidade e perda de massa das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°5.

As Figuras 4.31 e 4.32 mostram as maiores contrações do material 9 (H.C. Starck), moído por 2h, em termos de contração dimensional e capacidade de atingir maior grau de densificação quando comparado ao Pó 8, moído por 1h.

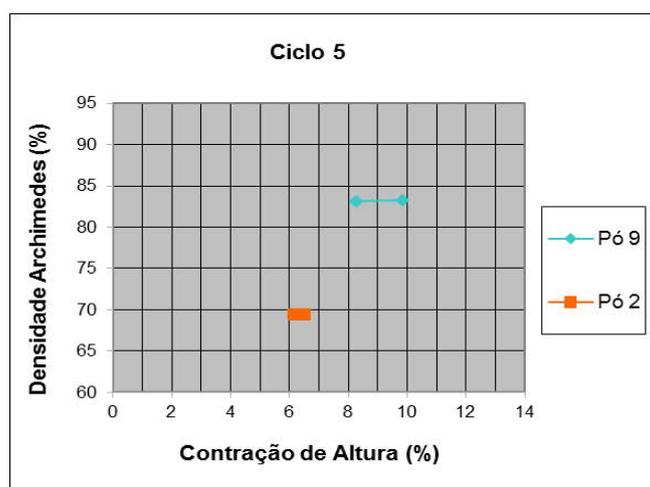


Figura 4.31: Relação entre densidade e contração de altura das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°5.

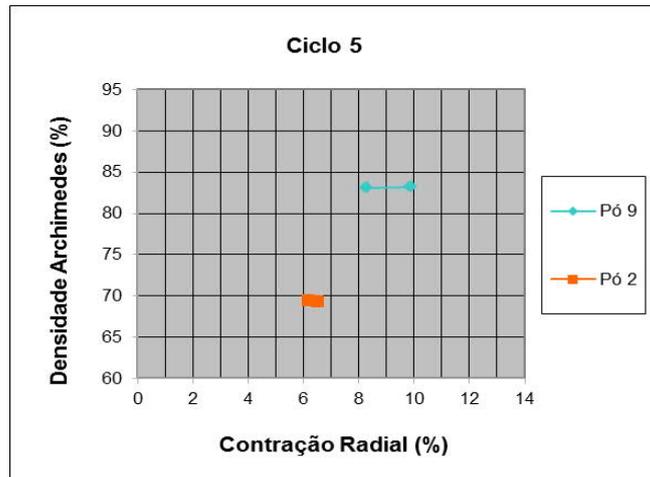


Figura 4.32: Relação entre densidade e contração de diâmetro das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°5.

4.6.6. Ciclo de Sinterização N°6

Na realização do Ciclo N° 6, ainda utilizando os Pós 2 e 9, a pressão e temperatura de patamar foram aumentadas para 1,13 atm e 2137°C, respectivamente, afim de (novamente) reduzir a volatilização através do aumento da pressão, e aumentar a densificação com o progressivo aumento de temperatura. No entanto, nenhuma mudança relevante foi observada em relação aos resultados do Ciclo 5, tendo, dessa forma, os mesmos níveis de perda de massa, como pode ser visto na Figura 4.33.

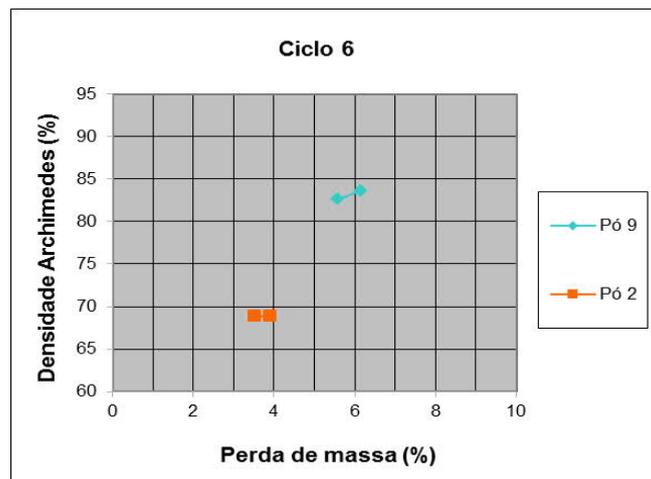


Figura 4.33: Relação entre densidade e perda de massa das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°6.

Amostras do Pó 9 não ultrapassaram 85% de densidade nem 10% de contração de diâmetro e altura, assim como as pastilhas do Pó 2 também não mostraram sinais de

otimização em comparação àquelas submetidas ao Ciclo 5, como pode ser visto nas figuras 4.34 e 4.35.

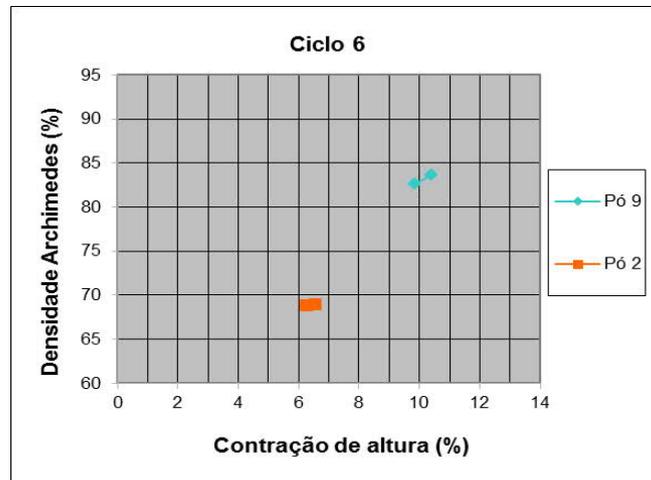


Figura 4.34: Relação entre densidade e contração de altura das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°6.

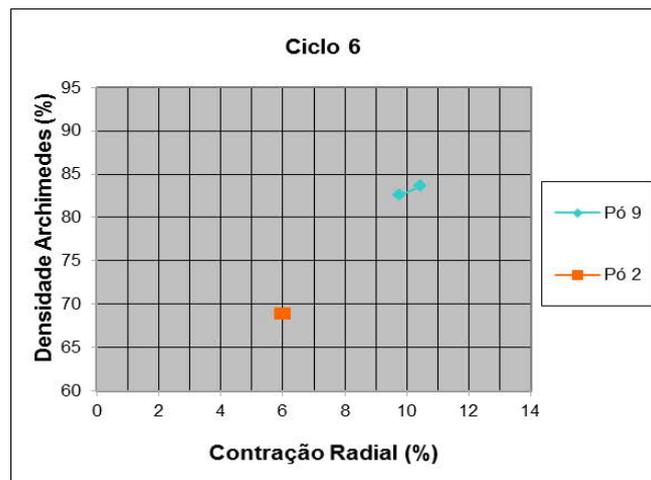


Figura 4.35: Relação entre densidade e contração de diâmetro das amostras submetidas ao ciclo de sinterização N°6.

Durante a execução do Ciclo 6, houve uma falta de energia durante a metade do patamar, e mesmo assim os resultados obtidos foram idênticos ao Ciclo 5 (executado por completo). Notou-se também que os materiais 1 e 3 (com BET de $9,33 \text{ m}^2/\text{g}$) obtiveram densidades entre 85 e 92%. Esses valores sequer foram alcançados pelos materiais 8 e 9 da H.C. Starck com BET de $18,87 \text{ m}^2/\text{g}$ e $19,63 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Sendo assim, conclui-se que a sinterabilidade das materiais mencionados se tornou incapaz de responder à energia térmica dos ciclos (vistos neste estudo) em virtude da contaminação presente na composição química.

4.7. Lavagem ácida

Como os materiais processados neste trabalho foram incapazes de sinterizar, iniciou-se um estudo para identificar os elementos contaminantes.

Como a maior parte da contaminação foi oriunda da moagem de alta energia, tomou-se como premissa inicial que os elementos contaminantes eram Fe, Cr e Ni, pois são estes os elementos majoritários do material do copo de moagem: o aço inoxidável 316. Adicionalmente, a presença de W e Co também foi considerada como possível, pois estes elementos compunham o revestimento interno do copo de moagem.

Foi então realizado um teste químico utilizando uma solução de HCl: H₂O na proporção 1:2 para verificar se havia Fe, Ni e Cr nos materiais. Foram misturados (com agitação) à solução ácida uma esponja de aço inox, o B_{am} (H.C. Stark), B₄C (H.C. Starck), o Cr₃C₂ (H.C. Starck) e o pó 9, como mostra a Figura 4.36. Esperou-se até que os pós decantassem para se avaliar a nova coloração das soluções. As soluções que mudaram para uma tonalidade esverdeada/ amarelada (como a solução com esponja de aço inox) indicaram a presença de Ferro e Cromo, principais elementos dos aços inoxidáveis, como mostram as Figuras 4.36 e 4.37.

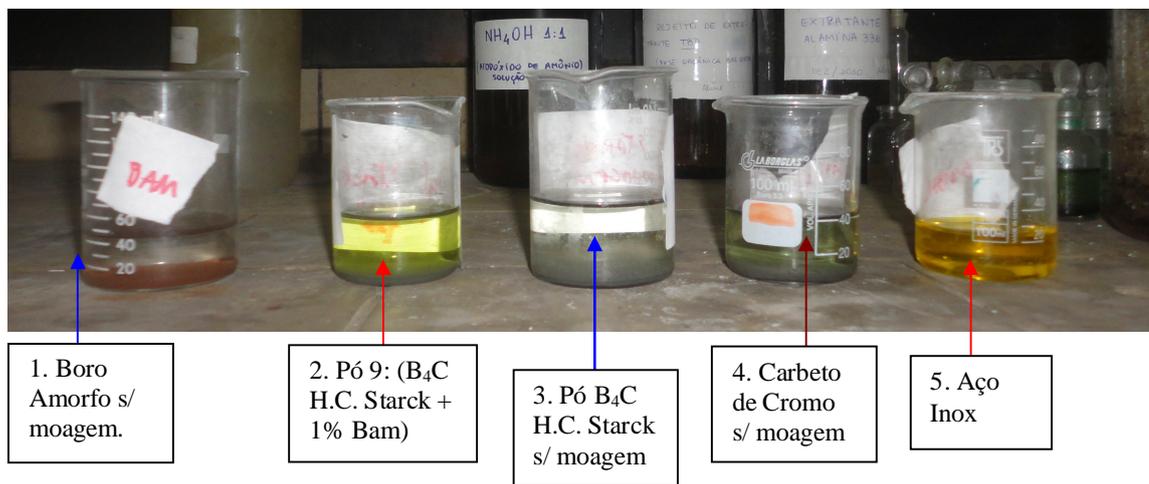


Figura 4.36: Pós submetidos ao teste de contaminação de metais presentes nos aços inoxidáveis. O pó 9, na solução 2, mostrou-se contaminado.



Figura 4.37: Da esquerda para a direita - Solução de HCl sem a presença de Fe e Cr, e com a presença

Na Figura 4.36, observou-se que na solução 1, o boro amorfo da HC Starck foi imergido e nenhuma alteração visível foi detectada, indicando que este pó não estava contaminado antes da moagem. A solução 2 (material 9, da H.C. Starck) mostrou-se contaminada enquanto que a do pó H.C. Starck puro (recém retirado da embalagem) não mostrou sinais de contaminação quando imergido na Solução 3. O pó de carbeto de cromo acusou mudança na coloração devido à presença de cromo livre que foi dissolvido pelo HCl. Após o teste, foram descontaminados os materiais 2 e 9, através de três lavagens em solução HCl: H₂O em proporção 1:2, a fim de deixá-los próprios para futuras sinterizações.

Posteriormente os materiais 5, 6, 7 e 8 foram submetidos à uma análise quantitativa (por Absorção Atômica) de Fe, Cr, Ni e Co, e os resultados podem ser vistos na Tabela 4.16. A partir desses resultados, verifica-se que é o tempo de moagem é diretamente proporcional às concentrações de Fe, Cr e Ni (concentração de Co se manteve constante) porque a cada processo de moagem, mais o revestimento se desgasta por abrasão (pelas esferas de moagem), deixando o B₄C mais exposto às paredes de aço inoxidável do pote de moagem. Por estarem em quantidades da ordem de 1% ou menos, esses elementos não foram detectados pela difração de raios-x (assim como o carbeto de cromo e a alumina também não foram detectados).

Tabela 4.16: Teor de Fe, Cr, Ni e Co em função do tempo de moagem (horas).

Amostras	Fornecedor	Moagem (horas)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Co (%)
Pó 8	H.C. Starck	1	0,15	0,01	0,001	0,28
Pó 6	ESK/CTEX	2	0,2	0,015	0,0023	0,24
Pó 7	ESK/CTEX	2,5	0,8	0,08	0,005	0,23

Pó 5	ESK/ CTEX	2,5	1,08	0,12	0,007	0,21
------	--------------	-----	------	------	-------	------

4.8. Contaminação e data de moagem

O revestimento do copo de moagem se esgotou gradativamente (por abrasão) no decorrer dos processos de moagem. Dessa forma, este estudo relacionou a data de moagem com a densidade final dos materiais, uma vez que densificação do B₄C se tornava mais difícil a cada ciclo de sinterização.

Na Tabela 4.17 observou-se uma queda da sinterabilidade do pó ESK com o aumento do tempo de moagem, de 85-90% (1 hora de moagem) para 70-73% (2 e 2,5 horas de moagem). Como mencionado anteriormente, constatou-se também que a data da moagem também interferiu na sinterabilidade. Em 2010, os materiais 1 e 3 densificaram 85-90% (1 hora de moagem), já em 2012 a densificação foi de somente 69% (1 hora de moagem). Dessa forma, as pastilhas do material 2, tendo 14,04 m²/g de área superficial, obtiveram 20% a menos em densidade do que as amostras do material 1 (com 9,33% m²/g de área superficial), como também pode ser visto na figura 4.38. A Tabela 4.18 mostra os pós da marca HC Starck, em especial o Pó 9, moído no ano de 2012 atingido 19,63 m²/g de área superficial específica, mas ainda sim possuindo sinterabilidade similar ao do Pó 1, que tinha atingido apenas 9,33 m²/g no ano de 2010. Portanto, concluiu-se que o gradativo desgaste do revestimento interno dos copos de moagem (no decorrer dos meses) permitiu que os materiais ficassem cada vez mais expostos às paredes de aço inox e, dessa forma, agravou-se a contaminação na moagem.

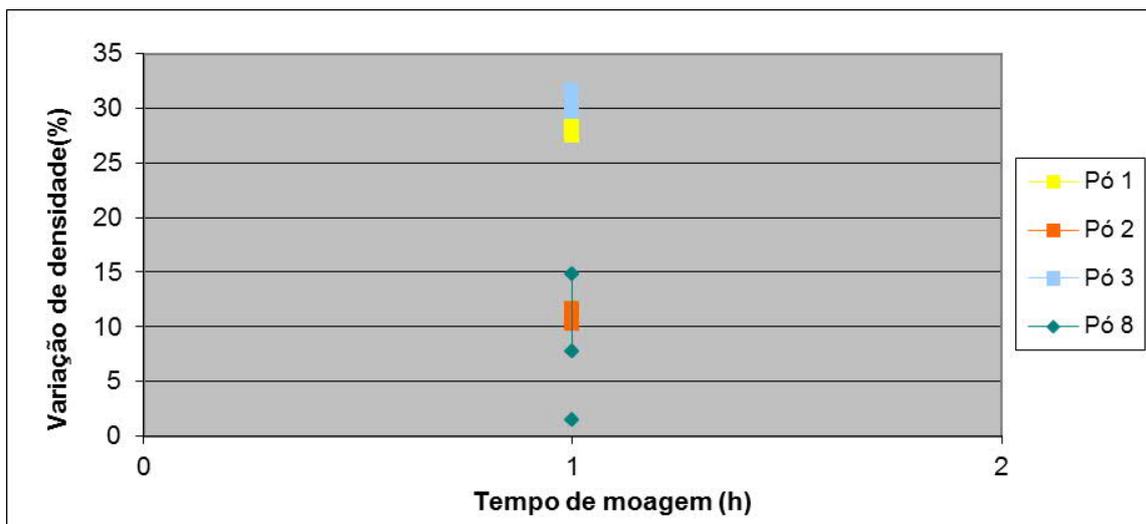


Figura 4.38: Evolução da densidade geométrica após a sinterização em comparação ao tempo de moagem.

Tabela 4.17: Densidade média obtida em função da data de moagem dos pós CTEX sinterizados.

Pó	Matriz B ₄ C	Meio de moagem	Tempo de Moagem (h)	Média: Densidade Arquimedes (%)	Área Superficial Específica (m ² /g)	Data Moagem
1	ESK	H2O	1	85,5	9,33	01/06/2010
3	ESK	H2O	1	90,1	-	01/06/2010
4	ESK	H2O	2	70,1	12,13	19/10/2010
6	ESK	H2O	2	73,4	-	25/10/2010
7	ESK	H2O	2,5	73,2	-	04/11/2010
5	ESK	H2O	2,5	72,1	13,02	11/11/2010
2	ESK	Álcool isopropílico	1	69,1	14,04	06/12/2012

Tabela 4.18: Densidade média obtida em função da data de moagem dos pós Starck sinterizados.

Pó	Matriz B ₄ C	Meio de moagem	Tempo de Moagem (h)	Média: Densidade Arquimedes (%)	Área Superficial Específica (m ² /g)	Data Moagem
8	H.C. Starck	Álcool isopropílico	1	71,5	18,87	18/06/2012
9	H.C. Starck	Álcool isopropílico	2	83,1	19,63	05/09/2012

4.9. Lupa Nikon

O ensaio de densidade pelo método de Arquimedes já havia revelado a contaminação nas pastilhas sinterizadas. A análise química por lavagem ácida pôde

quantificar o teor de Cr, Fe, Ni e Co na matéria-prima cominuída (e ainda a verde). Em seguida, foi feita uma breve análise de microscopia sobre amostras sinterizadas: foram escolhidas quatro pastilhas, sendo duas delas tendo obtido altas densidades (acima de 90%) e as outras duas com baixíssimas densidades (abaixo de 70%). Os dados das pastilhas utilizadas neste estudo estão na Tabela 4.19. Todas as pastilhas possuem matriz B₄C do fornecedor ESK.

Para ser iniciado o estudo, as duas superfícies (inferior e superior) de cada uma das pastilhas foram retificadas e, em seguida, as amostras foram fotografadas com a câmera Nikon SMZ800 (Figura 4.39).

Tabela 4.19: Informações das pastilhas submetidas à análise microscópica. Na coluna de contração dimensional, há dados de contração de altura (h) e de diâmetro (d).

Pastilha	Composição Química	Condições de moagem	Ciclo de Sinterização	Densidade Arquimedes	Contração Dimensional	Data de moagem
II-1:	2% Cr ₃ C ₂ 1% B _{am}	H ₂ O Bidestilada	1	90,08 %	15,41 % (h) 16,21 % (d)	1/6/2010
II-2:	2% Cr ₃ C ₂ 1% B _{am}	H ₂ O Bidestilada	1	91,24 %	15,56 % (h) 15,90 % (d)	1/6/2010
I12:	1% B _{am}	Álcool Isopropílico	5	69,42 %	5,96 % (h) 6,20 % (d)	6/12/2012
I14:	1% B _{am}	Álcool Isopropílico	6	68,82 %	6,04 % (h) 6,25 % (d)	6/12/2012

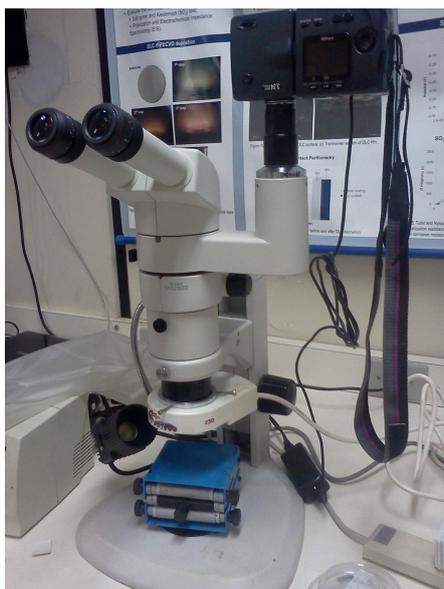


Figura 4.39: Câmera Nikon SMZ800

A amostras de menor densidade (I12 e I14) são referentes ao material 2 (ESK, moído em 2012) e revelaram estar contaminadas, como mostram as Figuras 4.40 e 4.41. Observou-se nas figuras 4.42 e 4.43 que as pastilhas II-1 e II-2 apresentar menor volume de contaminação do que as pastilhas I12 e I14.

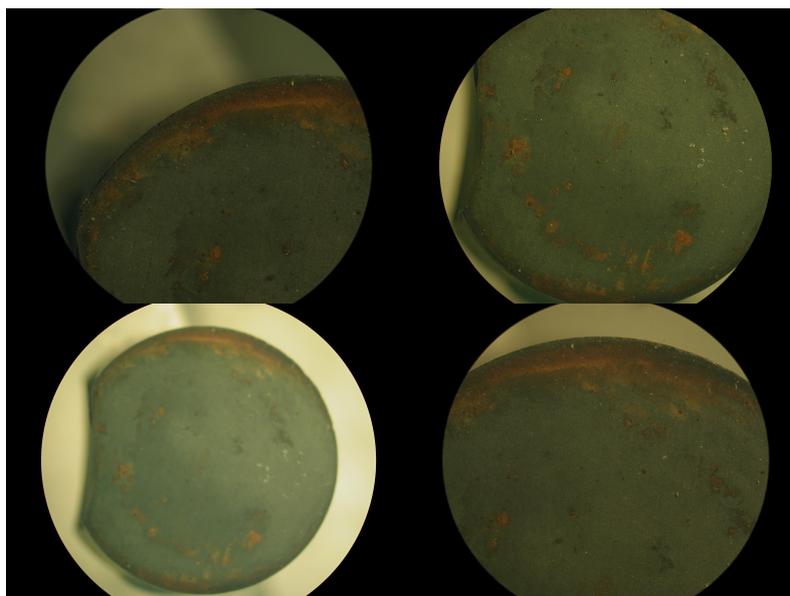


Figura 4.40: Fotografias de uma face da pastilha I14 destacando o acúmulo superficial de contaminante metálico oriundo do pote de moagem.

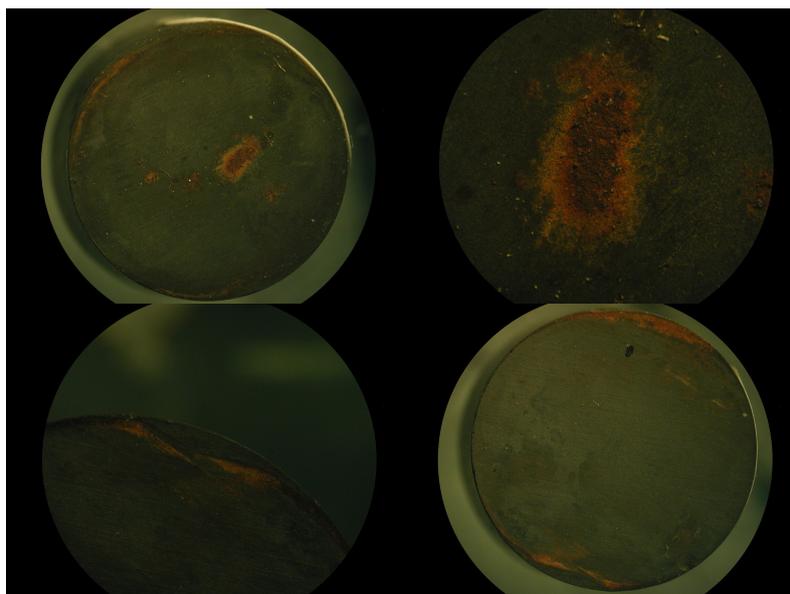


Figura 4.41: Fotografias de duas faces da pastilha I12 destacando o acúmulo superficial de contaminante metálico oriundo do pote de moagem.

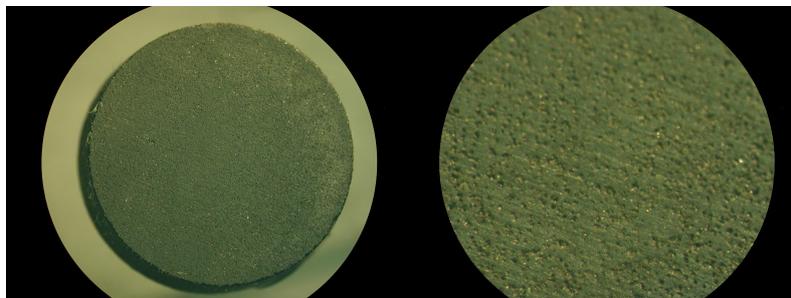


Figura 4.42: Fotografias da pastilha II-2, onde é possível ver pequenos vestígios de manifestação visual de contaminação de agentes metálicos nos declives da superfície ilustrada à direita.

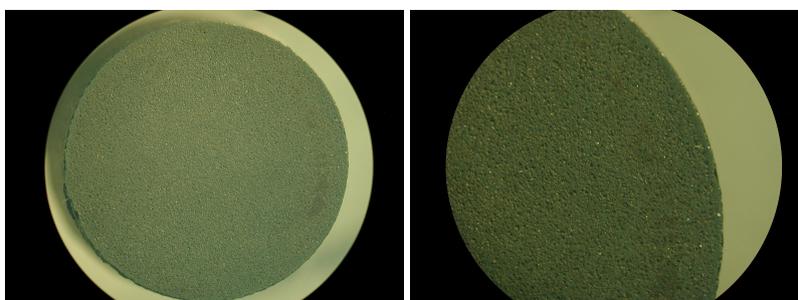


Figura 4.43: Fotografias da pastilha II-1 sem manifestação visual de contaminação de agentes metálicos. É possível ver pequenos vestígios de manifestação visual de contaminação de agentes metálicos nos declives da superfície ilustrada à direita.

4.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pelo fato das partículas metálicas terem sido expelidas das amostras após o Ensaio de Arquimedes, presume-se que estas estavam presentes nos poros das pastilhas e, portanto, a fim de verificar a presença de metais e poros na microestrutura das amostras, as quatro amostras analisadas na seção anterior (II-1, II-2, I12 e I14) foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 4.44 mostra uma imagem da pastilha II-1 gerada por elétrons retroespalhados com aumento de 100x enquanto que a Figura 4.45 mostra o espectro de EDS da pastilha II-1, revelando a presença de diversos elementos (Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Al e W) além dos ametais já esperados como boro e carbono da matriz B_4C .

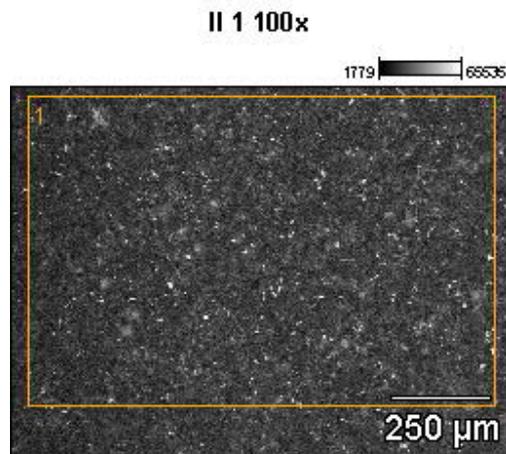


Figura 4.44: Pastilha II-1 com aumento de 100x. Imagem gerada por elétrons retroespalhados.

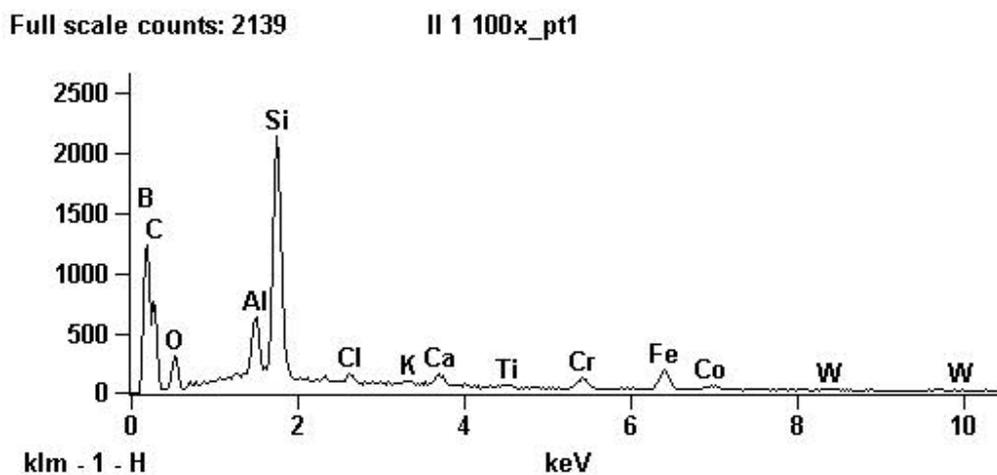


Figura 4.45: Mapeamento químico via EDS da pastilha II-1 com aumento de 100x.

A possível origem dos elementos detectados pelo EDS tanto na Figura 4.44 quanto nas demais que virão a seguir está listada abaixo:

W: proveniente do revestimento interno (Carbeto de Tungstênio e Cobalto) dos potes de moagem.

Al e O: provenientes das esferas de moagem de Alumina (Al_2O_3) usadas na homogeneização de todos os pós. Segundo a HC Starck,

Co: originado do revestimento interno dos potes de moagem.

Cr: proveniente do aço inoxidável do pote de moagem e do carbeto de cromo usado como aditivo de sinterização.

Fe: proveniente do aço inoxidável do pote de moagem e da água utilizada para diluir o óleo refrigerante da retífica.

Cl, Ca e K: provavelmente introduzidos na forma de sais presentes na água usada na diluição do óleo refrigerante da retífica.

Ti: a origem deste metal, também contaminante, é incerta, já que as amostras foram bombardeadas por agentes contaminantes em todas as etapas do processo, não limitando-se apenas à etapa de moagem.

A figura 4.46 gerada por elétrons retroespalhados destaca a amostra II-1 em aumento de 1000 x, onde é possível visualizar o gradiente de tons, do branco (elementos mais pesados), passando pelos cinzentos, até os negros (porosidade). Foram realizadas medidas pontuais, assinaladas pelos ícones 1 e 2, em azul e laranja respectivamente, afim de analisar o espectro atômico das fases em questão.

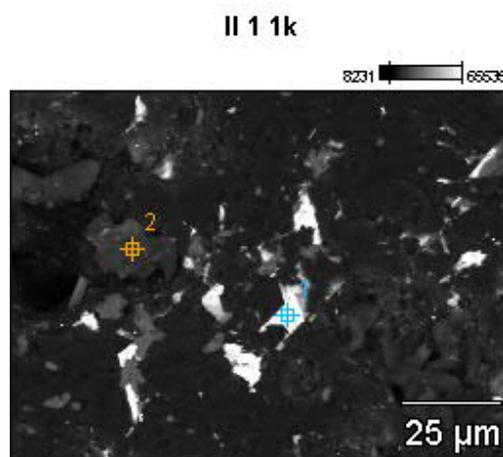


Figura 4.46: Pastilha II-1 com aumento de 1000 x

Os elementos químicos detectados no ponto 1 podem ser vistos na Figura 4.47, onde nota-se a predominância de Tungstênio e Cromo. Como mencionado anteriormente, o Tungstênio provavelmente foi introduzido ao material durante a moagem de alta energia no interior do pote de moagem revestido com Carbetos de Tungstênio e Cobalto, já o Cromo pode ter duas origens mais relevantes: o aditivo de sinterização, Cr_3C_2 inserido em 2% em massa, e o Cromo presente no aço inoxidável do pote de moagem. A presença de carbono associado à fase branca possibilita afirmar a presença de carbetos envolvendo os elementos Cr e W.

Como Cr, W e C são os elementos predominantes nesta fase, é possível presumir que o contato do pó cerâmico foi predominantemente com o revestimento do copo de moagem, e dessa forma, não houve pleno contato entre o pó cerâmico moído e as paredes de aço inoxidável na época em que foi realizada a moagem desta deste material, ou seja, em junho de 2010.

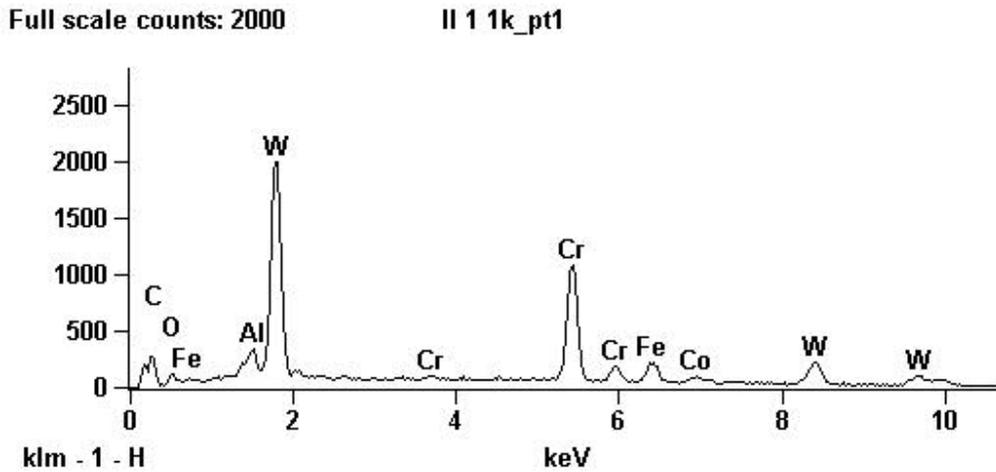


Figura 4.47: Gráfico gerado pela análise por EDS do ponto 1 na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.46.

Os elementos captados no ponto 2, uma fase cinza escura na micrografia, estão na Figura 4.48, revelando que o grão assinalado é composto predominantemente por carbetos, sendo B4C a fase mais abundante, em presença de SiC introduzido no material pelo desgaste das esferas de moagem.

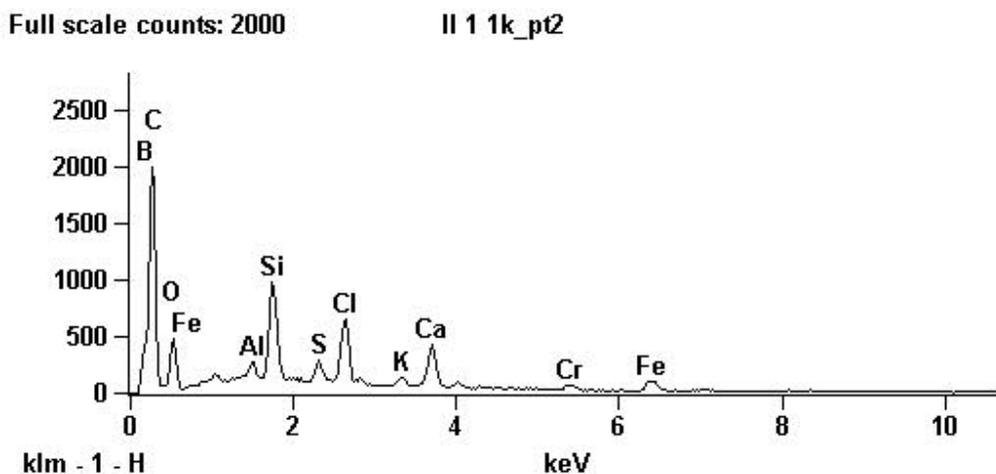


Figura 4.48: Gráfico gerado pela análise por EDS do ponto 2 na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.46.

Como mostrado na Figura 4.49 gerada por elétrons retroespalhados, em outra região da amostra II-1, foram realizadas leituras pontuais com 2000 x de aumento afim de encontrar mais evidências sobre a presença de carbeto de silício, já que as leituras em 1000x indicaram frações muito minoritárias deste carbeto. Os picos dos elementos detectados em cada um dos sete pontos estão mostrados desde a Figura 4.50 até 4.56.

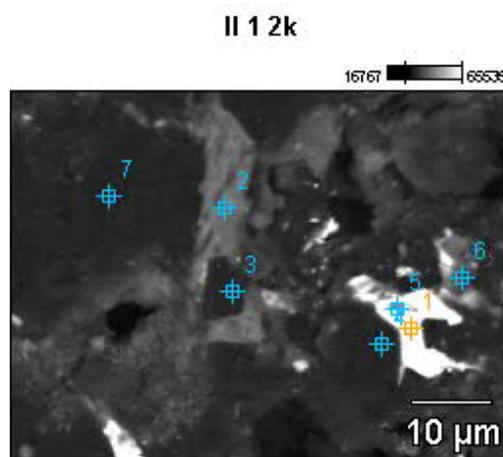


Figura 4.49: Imagem da amostra II-1 com 2000 x de aumento gerada por elétrons retroespalhados.

A varredura incidida sobre a fase branca (ponto 1 e ponto 5), mais uma vez, detecta predominantemente fases constituintes por carbeto associado aos elementos cromo, tungstênio e, desta vez, também o boro, indicando a provável ocorrência de carbeto de cromo e tungstênio na matriz de carbeto de boro, como mostram as figuras Figura 4.50 e Figura 4.51. No entanto, a presença de boro nesta fase é duvidosa, podendo ser um erro de leitura do EDS ao interpretar sinais dos átomos de carbono presente nos carbeto de cromo e tungstênio.

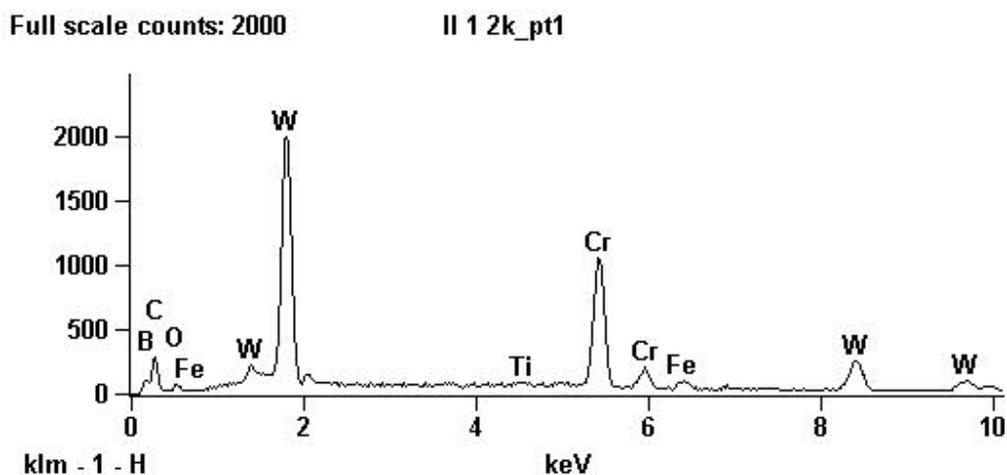


Figura 4.50: Gráfico gerado pela análise por EDS do ponto 1, na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.49.

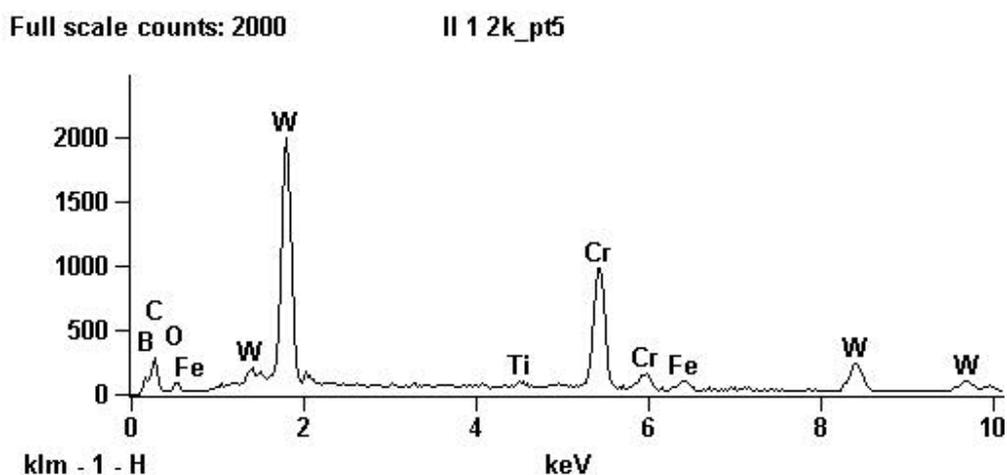


Figura 4.51: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS do ponto 5 na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.49.

O ponto 2, cuja leitura está mostrada na Figura 4.52, é de coloração um pouco mais escura, indica a presença de uma menor proporção de metais pesados ou até mesmo a presença de metais mais leve. Na figura em questão é confirmada a predominância de Si que muito provavelmente constitui uma fase de carbeto de silício oriundo das esferas de moagem.

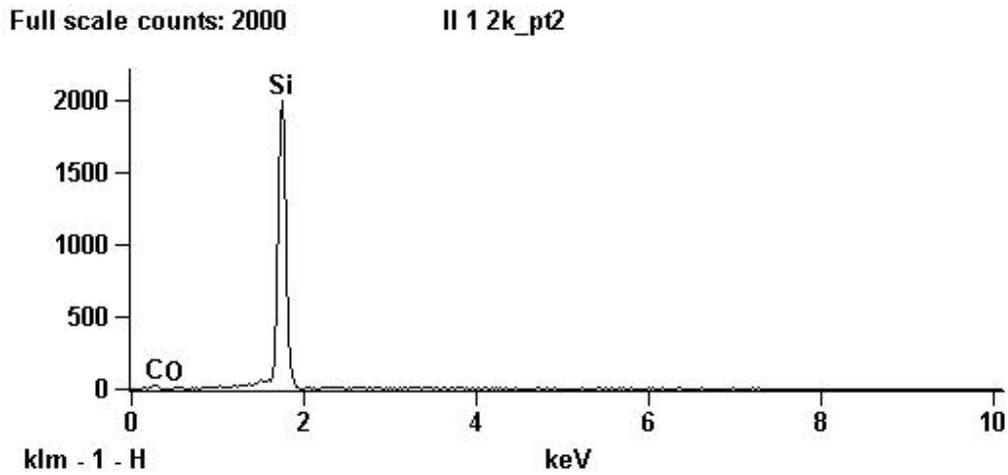


Figura 4.52: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS do ponto 2 na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.49.

Os pontos 3, 4 e 7, como podem ser visto nas Figuras 4.53, 4.54 e 4.55 representam a matriz de carbeto de boro, e por isso representam regiões mais escuras do que a representada no ponto 2.

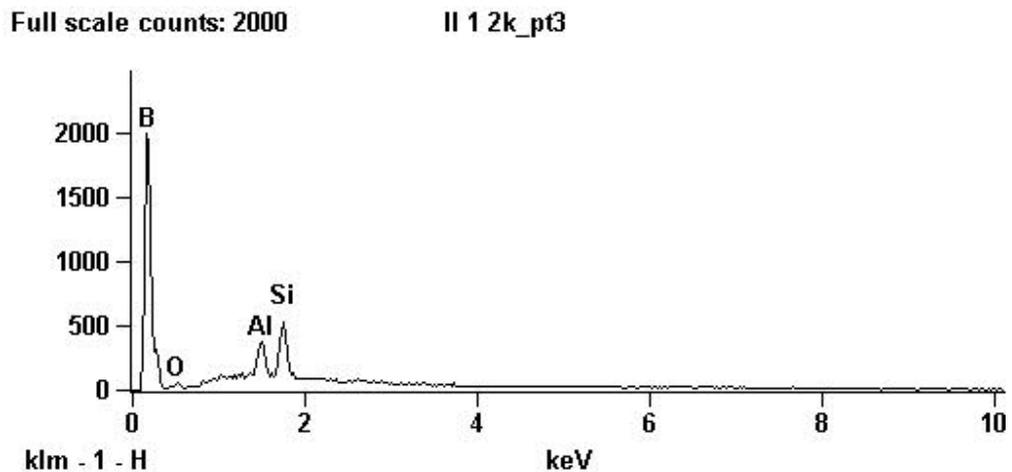


Figura 4.53: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS do ponto 3 na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.49.

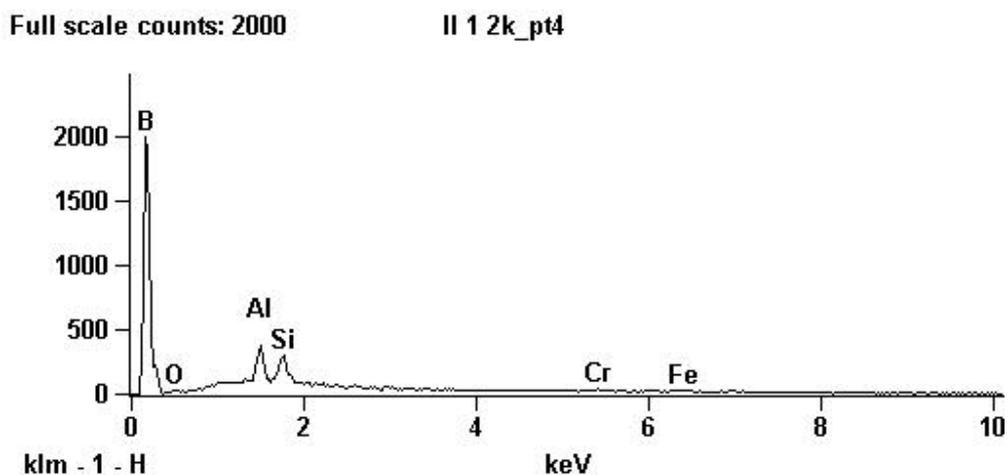


Figura 4.54: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS do ponto 4 na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.49.

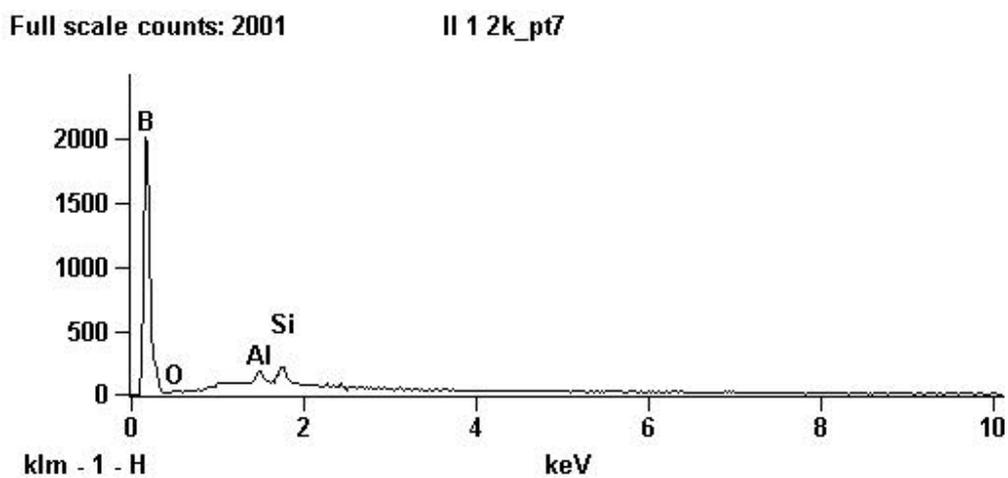


Figura 4.55: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS do ponto 7 na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.49.

De acordo com a Figura 4.56, o ponto 6 é referente a uma fase contendo predominantemente majoritariamente tungstênio.

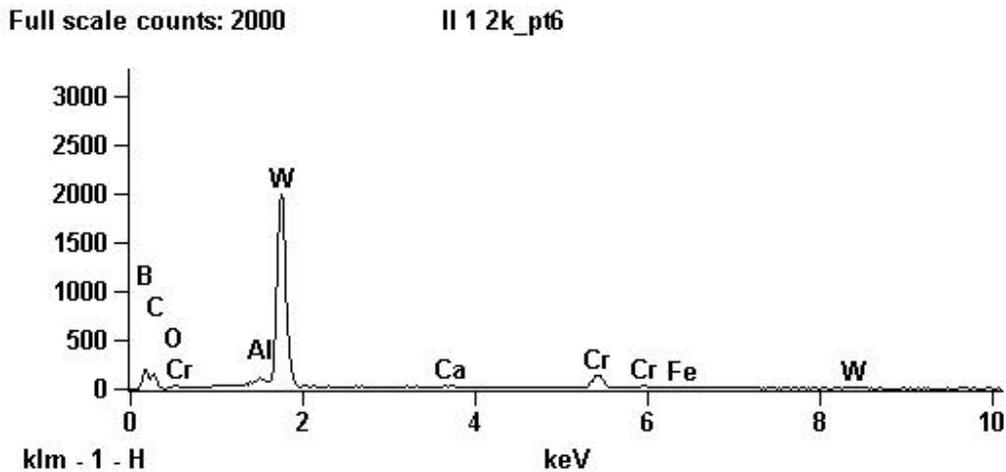


Figura 4.56: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS do ponto 6 na pastilha II-1 como mostrada na figura 4.49.

A imagem em 100 x de aumento gerada por elétrons retroespalhados do centro da superfície da pastilha II-2 está na Figura 4.57a. Na Figura 4.28 é mostrado o espectro de elementos detectados na microestrutura em questão, e é possível confirmar a presença de contaminantes provenientes da água (Cl, K), da moagem de alta energia (Cr, Fe, Co, W, Si) e da homogeneização (O, Al). Durante a sinterização, os poros no interior do volume cerâmico se fecham primeiro, permitindo a densificação progredir de dentro para fora, sendo assim bastante comum que existam poros abertos para a superfície ao final da sinterização, e por isso os corpos de prova devem ter suas superfícies cortadas ou retificadas antes de serem submetidas aos ensaios de Arquimedes ou de dureza para que a fração porosa e não representativa do corpo de prova não gere resultados anormais. Neste trabalho, a superfície lateral das pastilhas não foi retificada, resultando na existência de uma camada mais porosa cuja microestrutura pode ser vista na Figura 4.57b, pertencente à borda da pastilha, e que é nitidamente mais clara que a microestrutura no centro da amostra, indicando maior segregação de elementos pesados nesta região mais porosa da matriz cerâmica. A coloração mais clara na borda, neste caso, deve-se à presença mais concentrada de Ferro, como pode-se concluir ao comparar as Figuras 4.58a e Figura 4.58b.

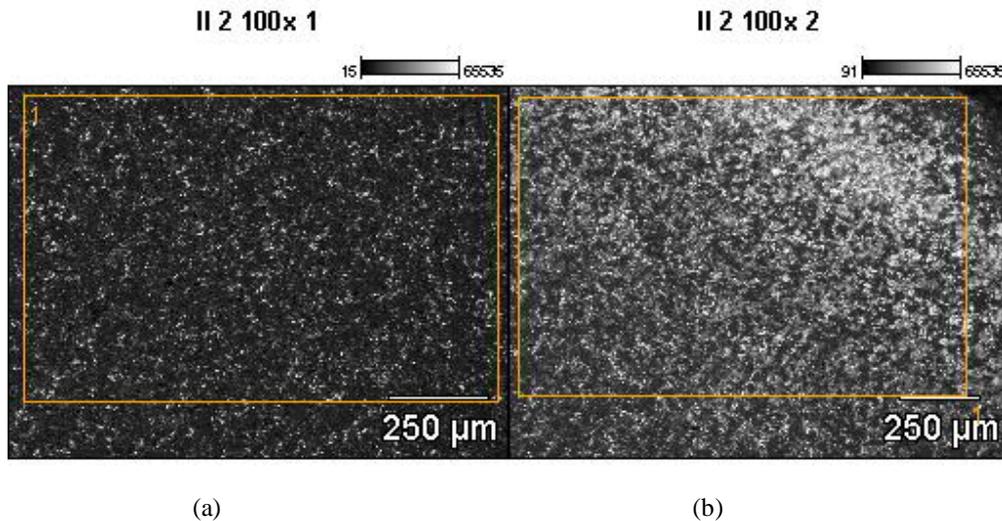


Figura 4.57: (a): Centro da amostra, mais denso e menos contaminado. (b) Borda da amostra sendo mais porosa, e mais contaminada com elementos pesados.

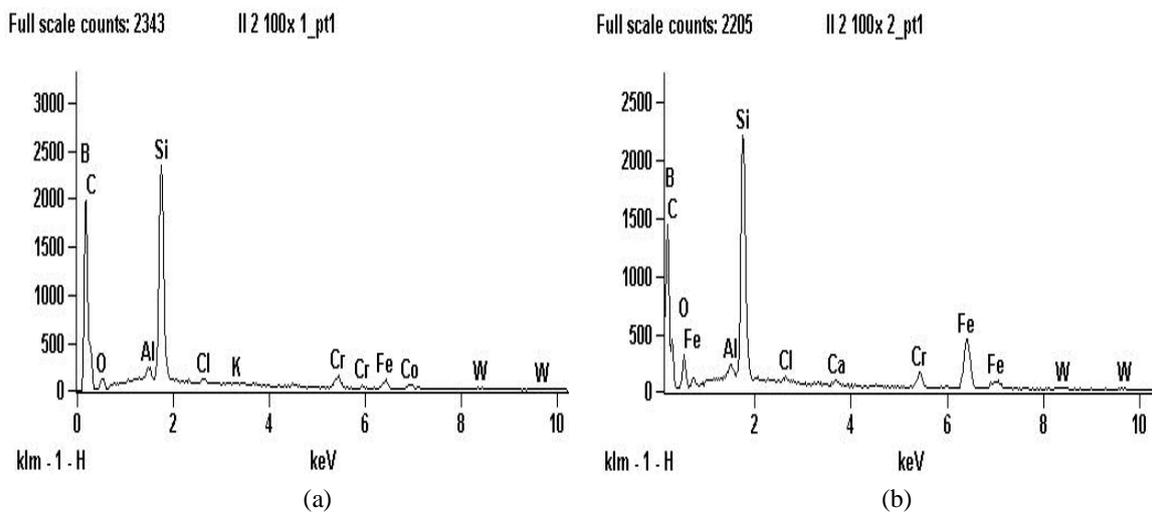


Figura 4.58: Gráfico gerado pela análise em área por EDS na pastilha II-2 com aumento de 100x (a) No centro da amostra e (b) na borda da amostra.

A seguir, na Figura 4.59, está a micrografia em 2000 x de aumento da pastilha II-2 que serviram de base para a verificação dos elementos contaminantes presentes a microestrutura desta amostra. Nesta micrografia foram selecionados 10 regiões pontuais para serem alvo da análise por EDS. Imagens com 1000x foram deletadas deste estudo por resultarem em dados muito similares aos da pastilha II-1 dentro da escala de aumento em questão.

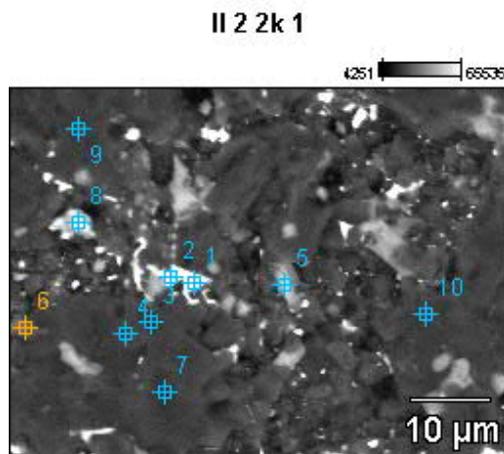


Figura 4.59: Imagem da amostra II-2 com 2000 x de aumento gerada por elétrons retroespalhados.

As Figuras 4.60a e 4.60b mostram o espectro atômico dos elementos presentes na fase branca, mais especificamente nos pontos 1 e 2 da Figura 4.59, e o resultado é praticamente idêntico nos dois pontos, já que pertencem à mesma fase onde predominam tungstênio, cromo e carbono, o que possivelmente pode significar, assim como na pastilha II-1, a presença predominante de carbeto de tungstênio e carbeto de cromo em regiões de coloração extremamente branca.

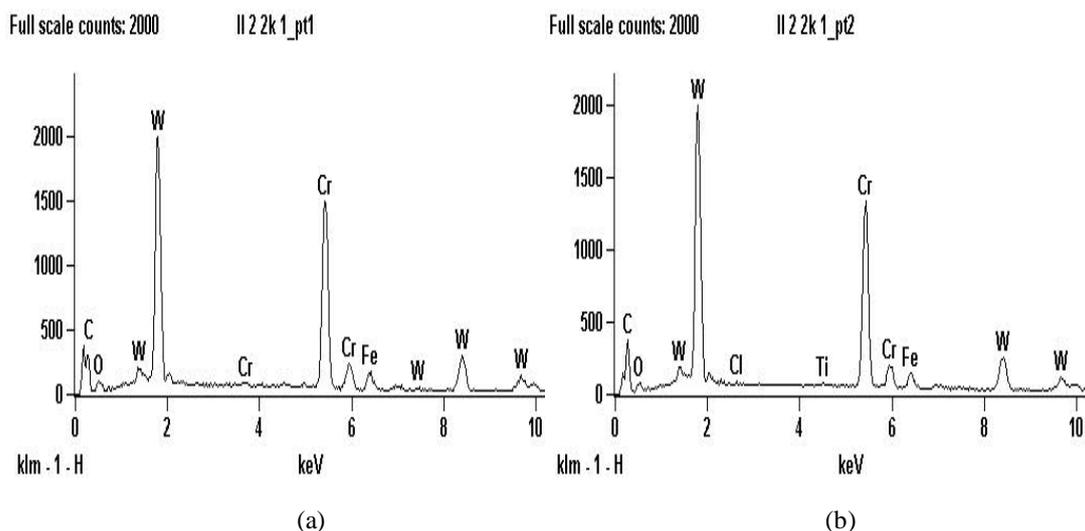


Figura 4.60: Gráfico gerado pela análise pontual por EDS na pastilha II-2 (a) No ponto 1 e (b) No ponto 2 da Figura 4.59.

As regiões onde estão o ponto 8 e o ponto 5 possuem cor ligeiramente mais escura do que a dos pontos 1 e 2 por apresentar menor teor de elementos metálicos, conforme visto

na Figura 4.61a, onde estão praticamente ausentes W e Cr, e é possível inferir que esta fase de cor branca tendendo ao cinza claro (pontos 5 e 8) trata-se majoritariamente de carbeto de silício ou até mesmo silício livre no caso da Figura 4.61b.

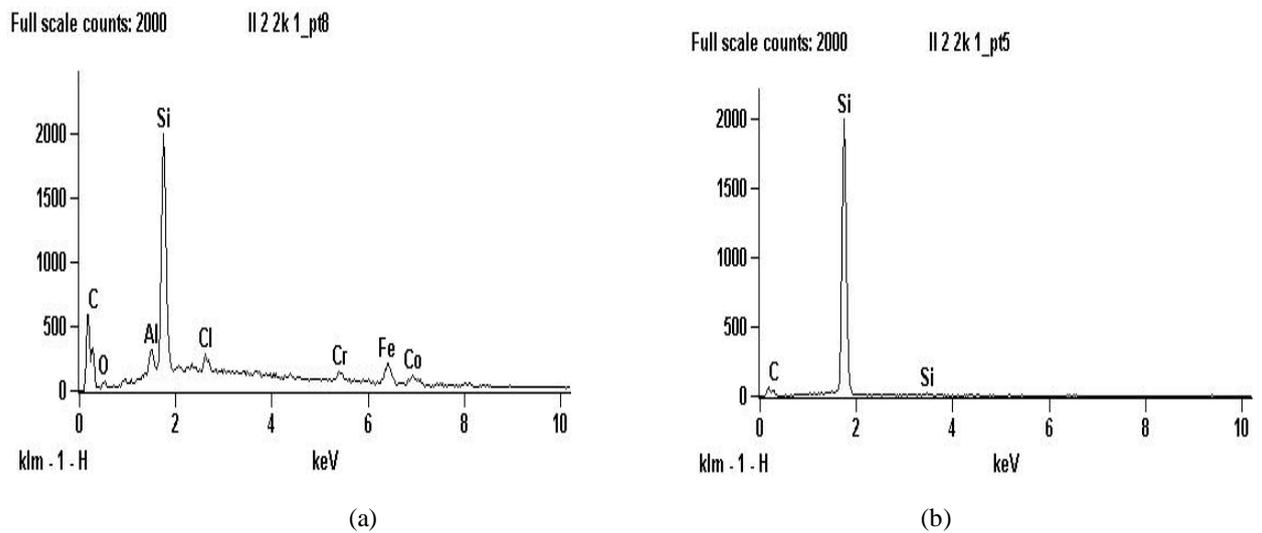
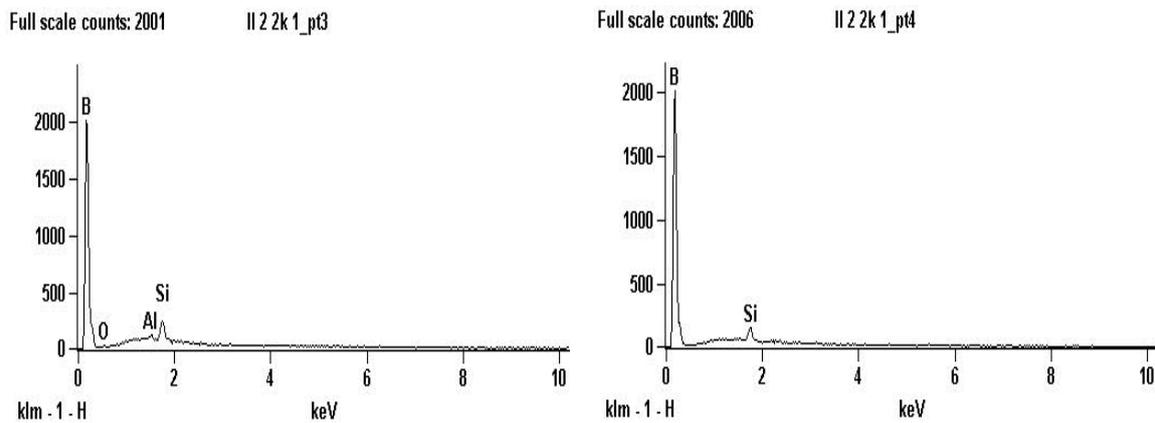
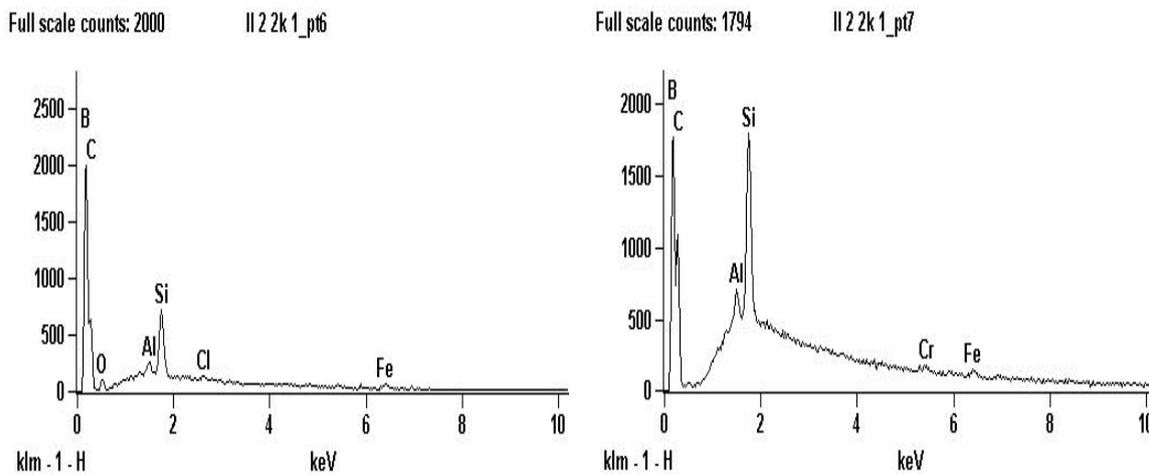


Figura 4.61: Gráfico gerado pela análise pontual por EDS na pastilha II-2 (a) No ponto 8 e (b) no ponto 5 da Figura 4.59.

A análise de EDS dos pontos 3, 4, 6, 7, 9 e 10 confirmam a predominância dos elementos fundamentais da matriz cerâmica: boro e carbono, que por vezes são confundidos um com o outro e apresentados só como boro ou como carbono devido à limitações do EDS, que não é tão preciso em diferenciar elementos de massa atômica pequena (inferior à do oxigênio) e ainda mais de valores tão próximos como no caso do carbono e do boro, como pode ser visto nas Figuras 4.62, 4.63 e 4.64, onde as fases predominantes aparentam ser B_4C e SiC coexistindo. A Figura 4.63b apresenta uma leitura com muito ruído, por questões desconhecidas.



(a) (b)
 Figura 4.62: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS na pastilha II-2 (a) no ponto 3 e (b) no ponto 4 da Figura 4.59.



(a) (b)
 Figura 4.63: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS na pastilha II-2 (a) no ponto 6 e (b) o ruído no ponto 7 da Figura 4.59.

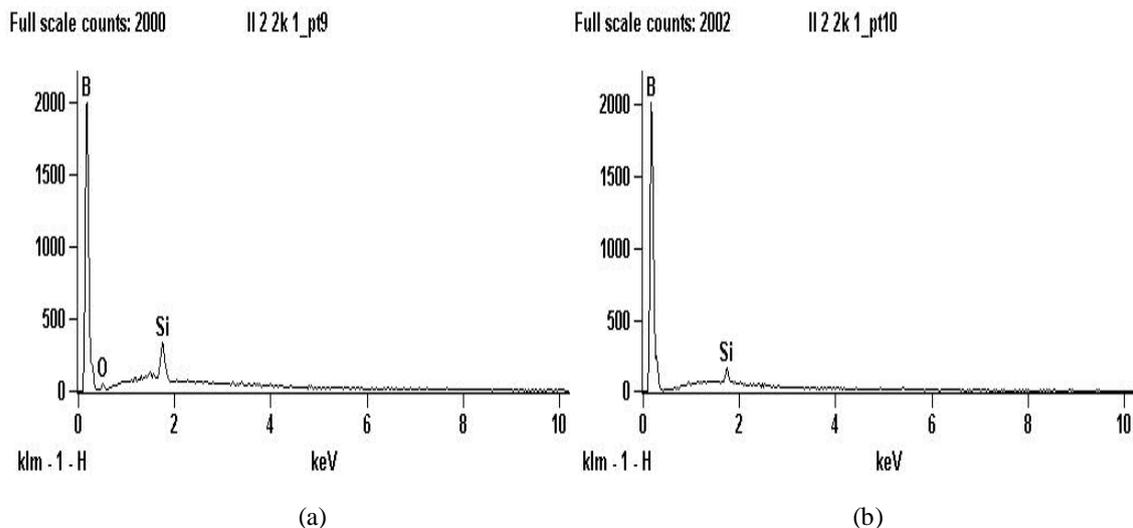


Figura 4.64: Gráfico gerado pela segunda análise por EDS na pastilha II-2 (a) no ponto 9 e (b) no ponto 10 da Figura 4.59.

Até o presente momento foram discutidas as amostras mais densas (densidades acima de 90%), derivadas do Pó 3, tendo 2% de carbeto de cromo e 1% de boro amorfo na matriz de carbeto de boro. A partir deste ponto trataremos das pastilhas I12 e I14, possuindo composições químicas idênticas (Pó 2), com 1% de boro amorfo na matriz de carbeto de boro, e apesar de terem sido submetidas a ciclos térmicos ligeiramente distintos, obtiveram densidades semelhantes e baixas, inferiores a 70%. O estudo destas duas amostras terá um foco comparativo um pouco distinto do usado para analisar as pastilhas II-1 e II-2. A amostra I12 foi retificada, submetida ao ensaio de Arquimedes e levada ao MEV enquanto que a I14, foi lavada com solução de HCl: H₂O em 1:2 conforme mostra a Figura 4.65.

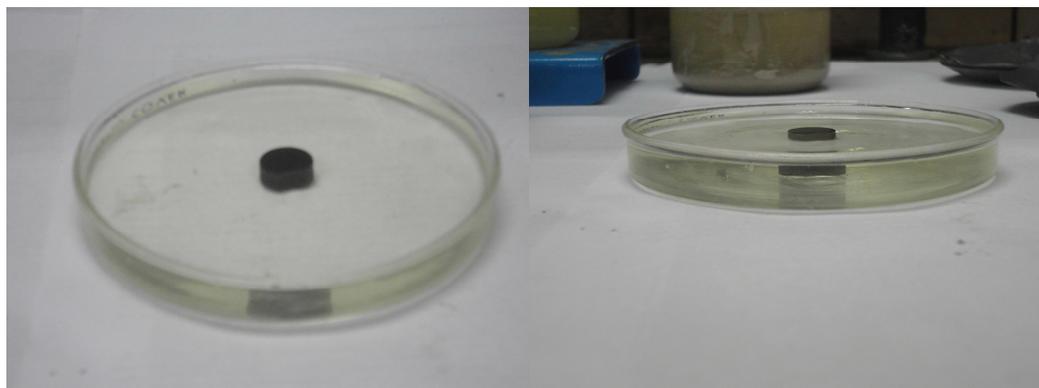


Figura 4.65: Pastilha I14 lavada em solução HCl: H₂O em 1:2.

A lavagem possibilitou a limpeza a superfície da amostra I14 e uma comparação entre sua situação antes e depois do tratamento em ácido pode ser vista na Figura 4.66.

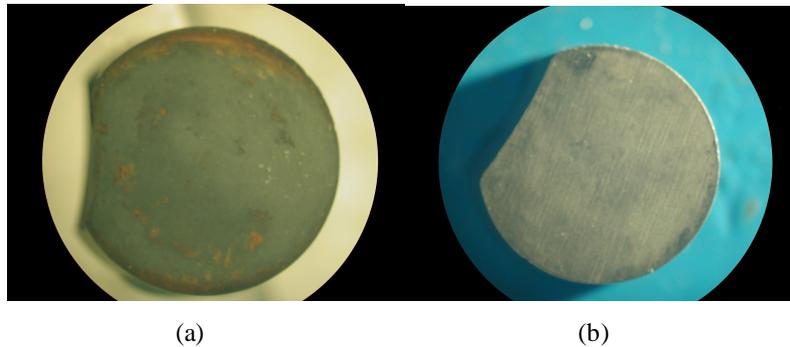


Figura 4.66: A Pastilha I14 (a) antes do tratamento em solução ácida e (b) depois do tratamento em solução ácida.

Com apenas 100 x de aumento foi possível observar uma considerável diferença entre o aspecto microestrutural entre amostra I12, não lavada, e a I14, que foi lavada em ácido, conforme a Figura 4.67., estando nítida que a microestrutura submetida ao tratamento em ácido encontra-se menos contaminada, mas ainda sim mais atingida por elementos metálicos do que a pastilha II-1, mostrada novamente na Figura 4.68. Lembrando novamente que as micrografias na Figura 4.68 e na Figura 4.67 retratam o carbeto de boro submetido à uma hora de moagem, porém as cominuições ocorreram em épocas 30 meses distantes no tempo, é possível ratificar que o desgaste do revestimento do copo de moagem ocasionou o agravamento da contaminação.

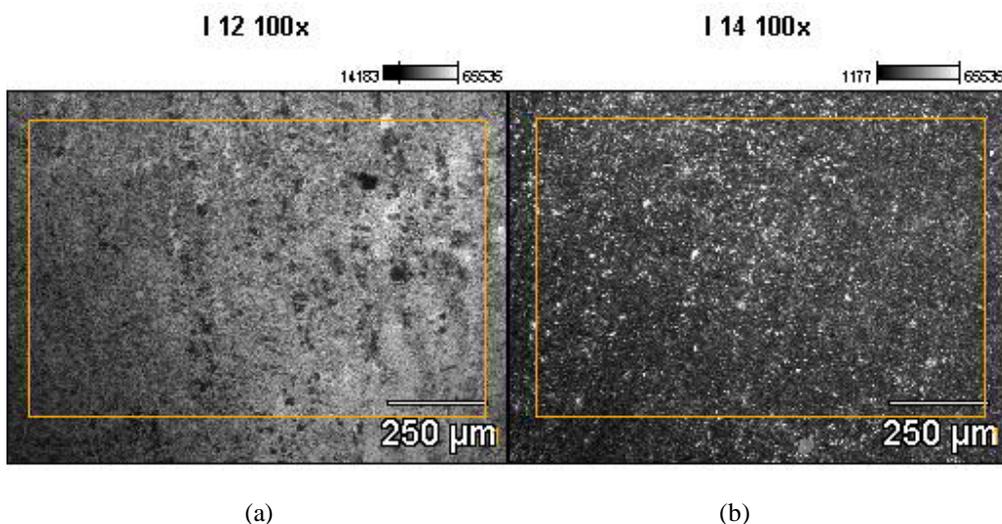


Figura 4.67: (a) Pastilha I12, não submetida ao tratamento de purificação. (b) Pastilha I14, que foi lavada em solução ácida. Ambas com aumento de 100x.

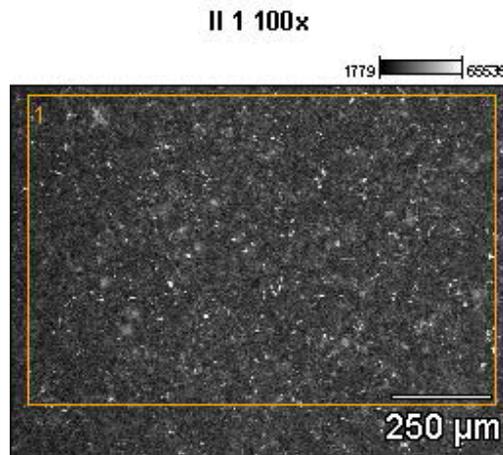


Figura 4.68: Imagem da pastilha II-1 gerada por elétrons retroespalhados com aumento de 100x.

Ao se comparar os espectros atômicos lado a lado na Figura 4.69, observa-se que a lavagem contribuiu por reduzir os teores de ferro, cobalto e cromo, e muito possivelmente por eliminar a presença de outros metais em quantidade minoritária.

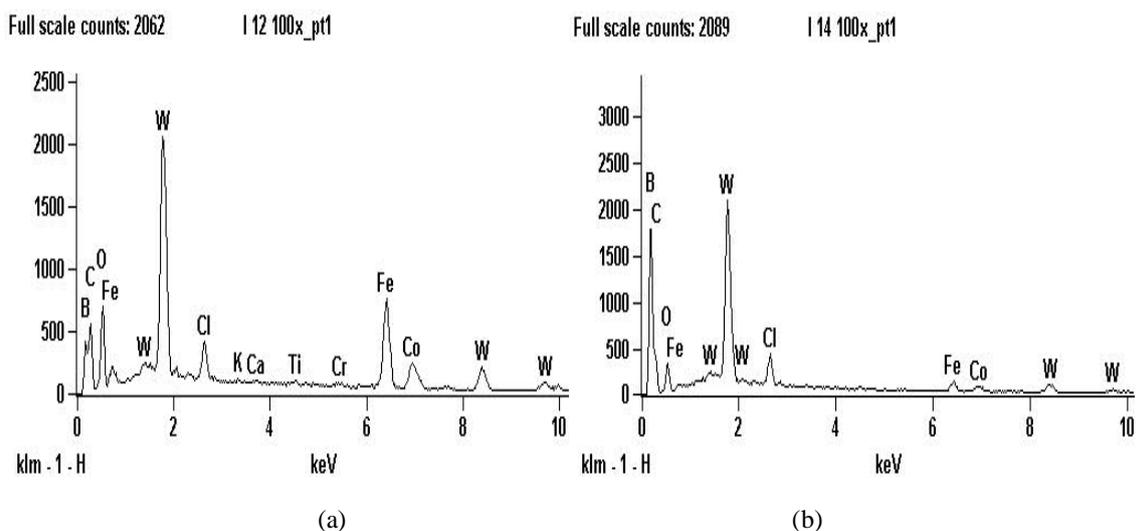


Figura 4.69: (a) Gráficos gerados por varredura de EDS na amostra I12 como mostrada na Figura 4.67a. (b) Gráficos gerados por varredura de EDS na amostra I14 como mostrada na Figura 4.67b.

A Figura 4.70 mostra duas imagens geradas com 1000x de aumento em regiões aleatórias e distintas da superfície da pastilha I12, mostrando a contaminação superficial quase que completa de fases metálicas e carbeto metálicos. Mesmo a contaminação não sendo homogênea em toda a superfície da pastilha, como mostra a Figura 4.70 ainda sim é

possível perceber que existem consideráveis e volumosos focos de contaminação alastrados e manifestados como fases mais claras, tanto que a matriz cinza escuro de carбето de boro e a fase porosa (de cor negra, representando cerca de 30% do material) parecem ser as fases minoritárias neste corpo cerâmico. Na Figura 4.71 visualizamos o impacto da lavagem ácida sobre a microestrutura, com aumento de 1000x, e é possível enxergar o reaparecimento da matriz de B_4C (ponto 3) coexistindo com poros, SiC e fases pesadas por conterem certo teor de cobalto, tungstênio e ferro (ponto 1).

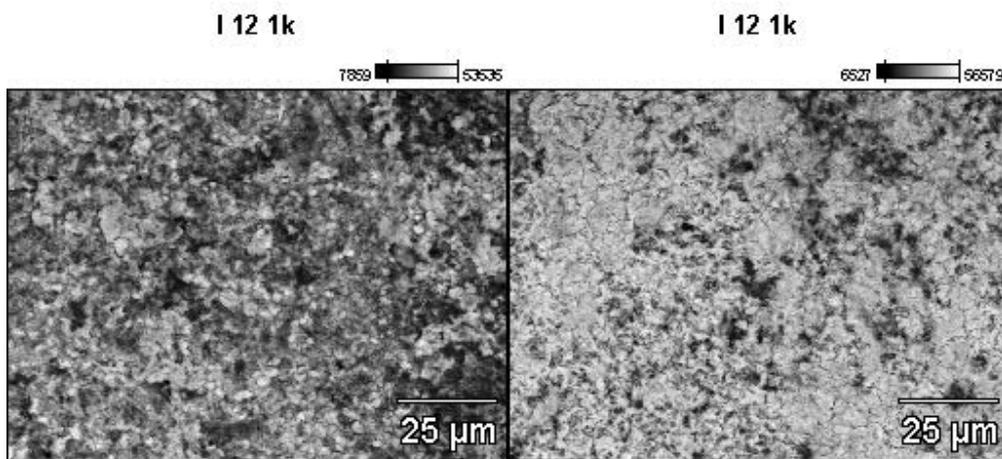


Figura 4.70: Imagens da amostra I12 com aumento de 1000x gerada por elétrons retroespalhados, destacando a contaminação de elementos metálicos alastrada pela microestrutura.

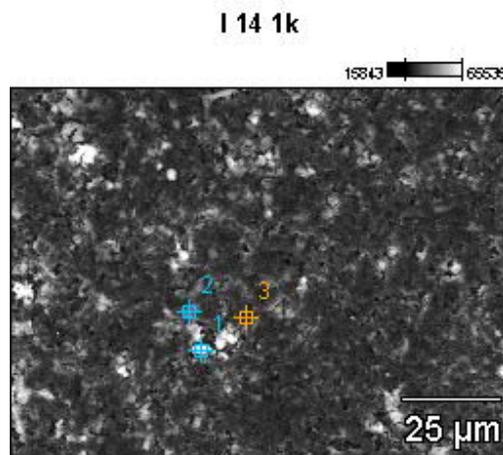
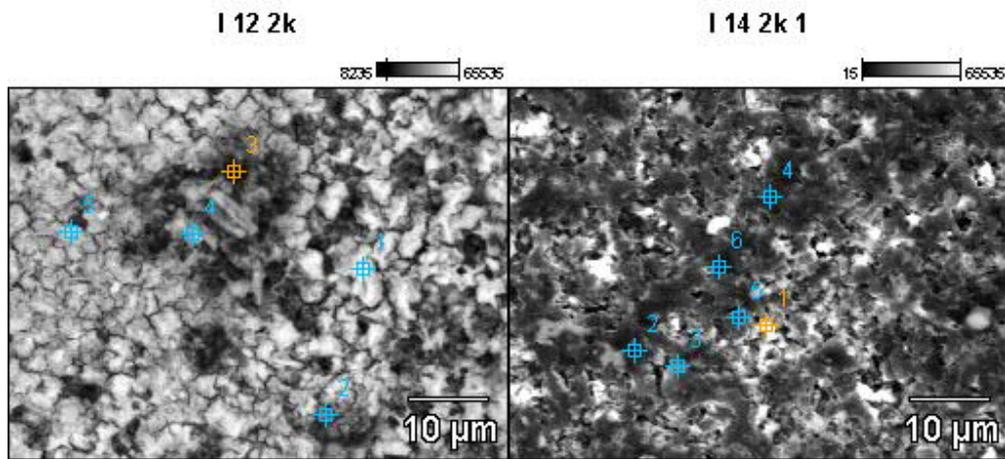


Figura 4.71: Imagens da amostra I14 com aumento de 1000x gerada por elétrons retroespalhados.

Foram realizadas análises qualitativas por EDS nas pastilhas I12 e I14 sobre imagens com 2000x de aumento, que podem ser vistas na Figura 4.72. Dos cinco pontos

analisados na parte esquerda da Figura 4.72, o ponto 1, 2, 4 e 5 pertencem à uma fase branca e todos apresentaram espectros semelhantes ao mostrado na extremidade esquerda da Figura 4.73. Ao escolhermos um ponto análogo, pertencente à fase mais clara, no lado direito da Figura 4.72, temos o espectro de elementos visto do lado direito da Figura 4.73, indicando que na amostra I14 esta fase pode ter teores de ferro e cobalto inferiores aos da amostra I12, provavelmente por causa da lavagem em ácido.

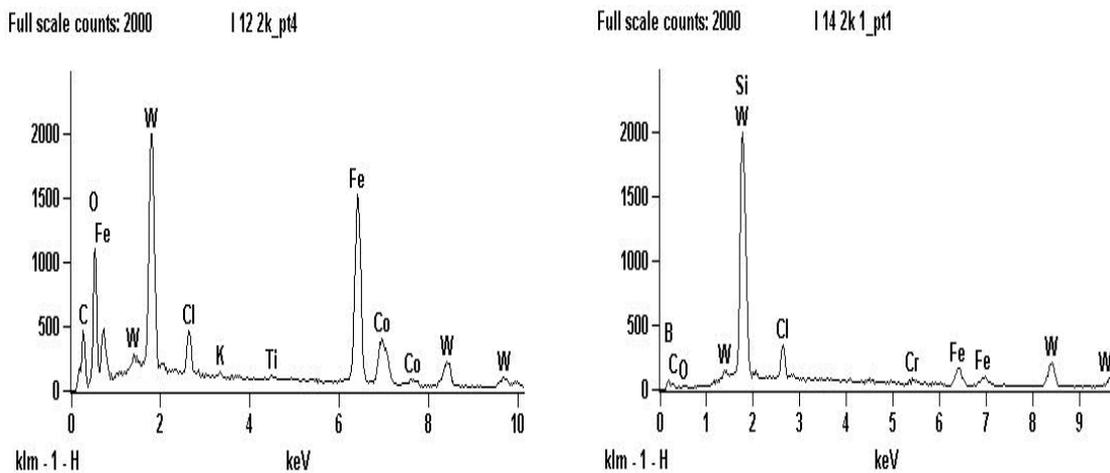


(a)

(b)

Figura 4.72: (a) Amostra I12 com aumento de 1000x gerada por elétrons retroespalhados.

(b) Amostra I14 com aumento de 1000x gerada por elétrons retroespalhados.



(a)

(b)

Figura 4.73: Comparação entre gráficos dos pontos 1, 2, 4 e 5 na micrografia da Figura 4.72a e o ponto 1 da micrografia mostrada na Figura 4.72b. Ambas com aumento de 2000x.

Quando a análise encontrou o ponto 3 da imagem referente à pastilha I12 na Figura 4.72, o resultado gerado está ilustrado na Figura 4.74, onde os picos de maior intensidade correspondem ao tungstênio e ao boro, ou carbono, sendo possível inferir que seja carbeto de tungstênio e carbeto de boro em proporções relativas desconhecidas.

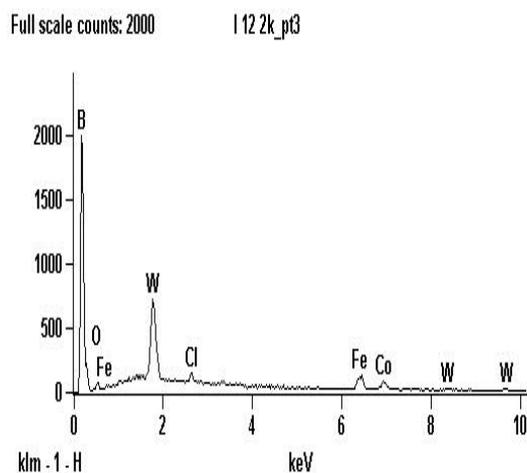


Figura 4.74: Espectro atômico gerado por varredura de EDS no ponto 3 da micrografia da pastilha I12 com aumento de 2000x.

A respeito da microestrutura da amostra I14, retratada no lado direito da Figura 4.72, restam ser discutidos os Pontos 2, 3, 4, 5 e 6 seguindo progressivamente das fases mais claras até as mais escuras. Temos que os pontos 3, 5 e 6 apresentam espectros de perfis similares aos da Figura 4.75, onde mais uma vez é provável a abundante presença de carbeto de tungstênio misturada à matriz B_4C .

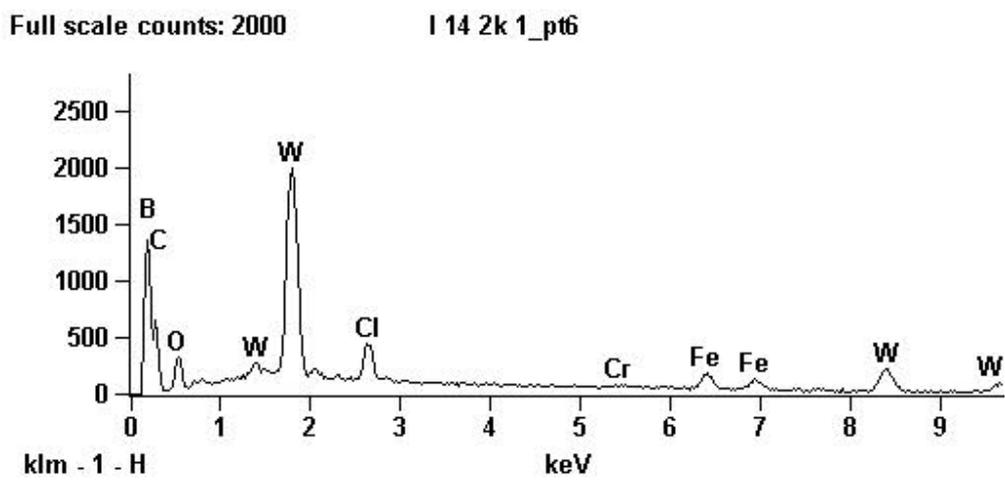


Figura 4.75: Gráfico gerado por análise de EDS nos pontos 3, 5 e 6 da micrografia da pastilha I14 como mostrada na Figura 4.72b.

E finalmente, os pontos 2 e 4 referentes à micrografia da extremidade direita da figura 4.72, marcam as fases mais escuras dentre as escolhidas, onde é estimada a predominante existência de carbeto de silício, conforme sugere a Figura 4.76.

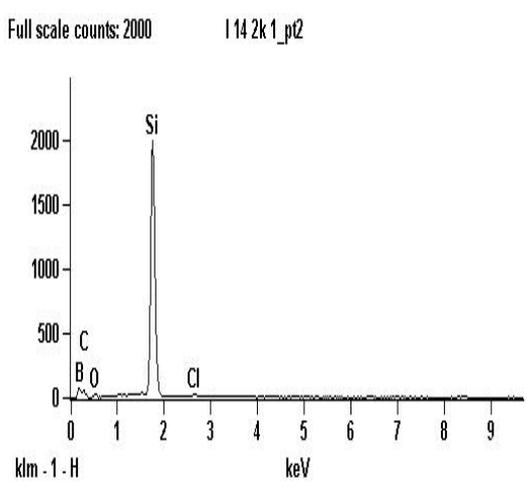


Figura 4.76: Gráfico gerado por análise de EDS nos pontos 2 e 4 da micrografia da pastilha I14 como mostrada na Figura 4.72b.

5. CONCLUSÕES

Inicialmente, verificou-se que a moagem em álcool isopropílico resultou em um aumento de 50% da área superficial do pó ESK, dado o valor de BET foi elevado de 6,52 para 14,04 m²/g para apenas 1 hora de moagem. Este valor só foi atingido após 2 horas de moagem quando a água bidestilada foi utilizada. O processo de moagem em álcool foi bastante eficiente dado que duplicou o valor de BET (de 6,52 m²/g para 14,04 m²/g) para 1 hora de moagem.

Inicialmente também era esperado que o aumento de área superficial específica favorecesse a densificação do carbeto de boro, entretanto a contaminação por Fe, Cr e Co contaminou a microestrutura e inibiu a sinterização adequada do B₄C. As pastilhas (pó ESK) que atingiram maiores densidades (90-91%) possuíam BET de 9,33 m²/g, enquanto amostras da H.C. Starck (com BET de 18-19 m²/g) quanto da ESK (com BET 14 m²/g) não densificaram mais que 85% por causa da contaminação de Fe, Cr e outros metais pesados.

Com relação ao teor de contaminantes, para o B₄C moído por 1 hora, verificou-se 0,15% Fe, 0,01% Cr e 0,001% Ni. Para o B₄C moído por 2h, constatou-se 0,2% Fe, 0,015% Cr e 0,0023% Ni. Para o B₄C moído por 2 horas e meia, verificou-se 1,08% Fe, 0,12% Cr e 0,007% Ni em sua composição. Observou-se, então, que a adição de contaminantes aumenta diretamente proporcional ao tempo de moagem e com o número de vezes que o pote de moagem é utilizado (os pós da ESK moídos por 1 hora em 2010 alcançaram densidade entre 85 e 92%, enquanto o pó moído por 1 hora em 2012 alcançou, na média, 69% após sinterizado).

Apesar da presença de contaminação, foi verificado que a adição de carbeto de cromo e boro amorfo – ambos na etapa de moagem de alta energia – favoreceu a densificação das amostras sinterizadas. Não foi verificado se o carbeto de tungstênio e cobalto é prejudicial ou benéfico à sinterabilidade do B₄C.

Verificou-se que as pressões superiores a 0,18 atm no patamar de sinterização inibem a volatilização de material. Temperatura de patamar de 2125 e 2137°C mostraram reduzir em mais de 10% a perda de massa. Em estudos futuros, é aconselhado utilizar temperatura de patamar entre 2137 e 2150°C (pressão superior a 0,18 atm) a fim de aumentar a contração das amostras e manter a perda de massa inferior a 18%. Pode ser

promissor elevar os teores de B_{am} e Cr_3C_2 a fim de contornar os malefícios da contaminação.

A purificação via lavagem em solução de HCl é uma alternativa para otimizar a densificação, porém é estimado que cerca de 20% em massa do material fique retida nos filtros, e que as partículas mais finas se percam no processo de filtração. Dessa forma, aconselha-se revestir os copos de moagem novamente com (W, Co)C ou até mesmo utilizar copos poliméricos (como polietileno de alta densidade), pois isso irá permitir que a contaminação seja queimada na própria sinterização.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Ashby, M. F., “Materials Selection in Mechanical Design”, 3rd Edition. Burlington, MA, United States: Pergamon Press 2005, p.29.
- [2] Boch, P., Niepce, J., “Ceramic materials: processes, properties and applications”. Newport Beach, CA, United States: ISTE Ltd 2007, p26.
- [3] Melo, F. C. L., “Efeito de aditivos na sinterização do carbetto de boro”, Universidade de São Paulo, São Paulo, p127, 1994.
- [4] Cosentino, P. A. S. L., “Efeito de carbeto metálicos na sinterização do carbetto de boro por prensagem a quente”, COPPE/ UFRJ, p153, 2006.
- [5] Menezes, V. M. D., “Processamento de Carbetto de Boro para Aplicação em Dispositivos Detectores de Raios-X”, DEMM-POLI/UFRJ, p62, 2009.
- [6] Lee, H., Robert F., et al., “Advances in pressureless densification of boron carbide”, Journal of the American Ceramic Society, vol 39, 2004.
- [7] Barsoum, M., “Fundamentals of Ceramics”, McGraw Hill, 1997, p. 10.
- [8] Yamada, S., Hirao, K., Yamauchi, Y., Kanzaki, S., “Mechanical and electrical properties of B₄C–CrB₂ ceramics fabricated by liquid phase sintering”, Ceram. Int. 29 (2003) 299–304.
- [9] Domnich, V., Et al., “Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress”, Journal of American Ceramic Society, vol 94, 2011.
- [10] Domnich et al, “Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 94, 2011, p3605-3628.
- [11] Thévenot, F., “Boron Carbide – A Comprehensive Review”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 6, pp.205-225, 1990.
- [12] Boch, P., Niepce, J., “Ceramic materials: processes, properties and applications”. Newport Beach, CA, United States: ISTE Ltd 2007, p126-127.
- [13] Tavares, L. M., “PROCESSAMENTO DE RECURSOS MINERAIS I - Uma introdução aos aspectos teóricos e práticos da preparação e concentração física de matérias-primas minerais”, 7^a revisão 2009-1, EP-UFRJ-DEMM.
- [14] Richerson, D.W., “Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design Second Edition, Revised and Expanded”, 2nd Edition, Marcel Dekker: p374-417, 1992.

- [15] Wellenkamp, F. J., “Moagens Fina e Ultrafina de Minerais Industriais: uma revisão”, CETEM/ MCT: Rio de Janeiro, n.75, 1999.
- [16] Figueira, H. V. O., de Almeida, S. L. M., da Luz, A. B., “Livro de Tratamento de Minérios”, CETEM: Rio de Janeiro, 2004, Cap 4, p113. [17] Kang, L. S., “Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure”, Elsevier: Burlington, MA. p3-8, 2005.
- [17] Kang, L. S., “Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure”, Elsevier: Burlington, MA. Chapter 4, 2005, p3-8.
- [18] Yoshimura, H. N., Molisani A. L., Siqueira G. R., de Camargo., A. C., Narita N. E., Cesar P. F.; Goldenstein H., “Effect of porosity on mechanical properties of a high purity alumina”, Cerâmica: S. Paulo, SP, p239-251, 2005.
- [19] Wei, R., “Fracture Mechanics: Integration of Mechanics, Materials Science And Chemistry”, Cambridge University Press: New York, USA, 2010, p26-49.
- [20] Menezes, V. M. D., “Processamento de Carbetos de Boro para Aplicação em Dispositivos Detectores de Raios-X”, DEMM-POLI/UFRJ, 2009, p28.
- [21] 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, ASTM, 2005.
- [22] Maliska, A. M., “Microscopia Eletrônica de Varredura”, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2003.
- [23] Cosentino, P. A. S. L., “Efeito de carbetos metálicos na sinterização do carbetos de boro por prensagem a quente”, COPPE/ UFRJ, 2006, p46-47.
- [24] Cosentino, P. A. S. L., “Efeito de carbetos metálicos na sinterização do carbetos de boro por prensagem a quente”, COPPE/ UFRJ, 2006, p83-87.
- [25] Menezes, V. M. D., “Processamento de Carbetos de Boro para Aplicação em Dispositivos Detectores de Raios-X”, DEMM-POLI/UFRJ, 2009, p42-44.
- [26] Kang, L. S., “Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure”, Elsevier: Burlington, MA. Chapter 4, 2005, p39-44.
- [27] Engineered Materials Handbook Volume 4, ASM International, 1991, p260-269.
- [28] Richerson, D.W., “Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design Second Edition, Revised and Expanded”, 2nd Edition, Marcel Dekker: p520, 1992.

[29] N. Frage, et al, “The effect of the sintering atmosphere on the densification of B₄C ceramics”, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 410–414.