

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais



**SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO COM
ALTA RESISTÊNCIA AO DESGASTE**

Águeda Maria Turatti

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, 2009

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais

**SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO COM
ALTA RESISTÊNCIA AO DESGASTE***

Águeda Maria Turatti

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Altair Sória Pereira, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2009

*Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito ao meu orientador Prof. Altair. Chefe, obrigada pela paciência em ensinar, pela disponibilidade e pela compreensão, e principalmente por ter aceitado ser meu orientador neste trabalho. Não tenho palavras suficientes para agradecer...

À Prof.^a Naira pelas inúmeras dicas, sempre muito valiosas.

A todos os professores, colegas, ex-colegas e amigos da “família” LAPMA, pela convivência diária e pelo auxílio ao longo deste curso.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFRGS, pelo suporte técnico e pela amizade. Em especial, ao Seu Otelo, pela prestatividade e conselhos.

Ao pessoal do Laboratório de Resistividade, em especial ao Prof. Paulo Pureur.

A todos os meus amigos, por tornarem essa jornada mais leve... pelo cuidado, pelo carinho e por compreenderem a minha ausência nos últimos tempos. Obrigada por participarem deste momento, e tantos outros, tão importante pra mim.

Aos meus familiares, sejam eles de sangue ou adotados, pela compreensão e apoio, especialmente meus padrinhos.

À minha mãe, Claire, por ter feito parte da minha vida, por ter sido a pessoa maravilhosa que sempre foi e por estar presente em todos os momentos.

Ao meu pai, Arlindo, que sempre me apóia e aconselha em tudo, pelo exemplo de simplicidade, honestidade, persistência...

Ao meu marido Jorge, amor da minha vida, pela dedicação, apoio, compreensão e, principalmente, paciência! Por compartilhar sua vida comigo, tornando a minha muito melhor!

Também não poderia deixar de agradecer os financiadores deste trabalho: a UFRGS, à Capes, ao Jorge e à Natura.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu aprendizado e para a conclusão deste trabalho.

Sou uma pessoa de sorte por ter pessoas tão especiais e maravilhosas na minha vida!

RESUMO

O carbetto de boro (B_4C) é um material cerâmico de alta dureza e baixa massa específica com uma grande potencialidade de aplicação tecnológica. Contudo, há uma grande dificuldade na produção de sinterizados com alta massa específica e boas propriedades mecânicas pelo uso de técnicas convencionais de sinterização. Neste trabalho, foi investigada a influência de vários parâmetros (granulometria do pó de partida, adição de carbono e ligantes orgânicos, temperatura máxima e taxa de aquecimento) na sinterização do carbetto de boro. Foram utilizadas técnicas de sinterização à pressão ambiente e de sinterização sob pressões ultra-elevadas. Amostras cilíndricas, com 15 mm de diâmetro e entre 3 e 7 mm de espessura, foram sinterizadas à pressão ambiente em atmosfera de Argônio a 2150°C, 2200°C e 2250°C por 120 minutos, com taxas de aquecimento de 25 e de 30°C/min. Amostras de 3 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura foram processadas a 4 GPa durante 10 minutos em diferentes temperaturas de sinterização (1000°C, 1500°C e 1700°C). O principal objetivo tecnológico do trabalho foi desenvolver e otimizar uma sistemática de conformação e sinterização para a produção de peças de carbetto de boro, com diferentes geometrias, e alta dureza e alta resistência ao desgaste. A composição de fases e a microestrutura dos compactos foram investigadas por difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades mecânicas foram avaliadas por medidas de massa específica, dureza Vickers e resistência ao desgaste abrasivo. Os resultados de massa específica obtidos para os sinterizados à pressão ambiente a partir de um pó mais grosso ($< 3 \mu m$) foram, de forma não usual, superiores aos encontrados para os produzidos com um pó mais fino ($< 1 \mu m$), obtendo-se valores máximos de 2,42 g/cm³ para o pó grosso e 2,33 g/cm³ para o pó fino. As medidas de dureza resultaram valores máximos de 21 GPa, tanto para o pó mais fino quanto para o pó mais grosso, no caso de sinterizados produzidos a partir de uma mistura com ligantes. Quando não foram usados ligantes, no caso do pó mais grosso, valores de resistência ao desgaste abrasivo muito próximos ao de uma peça comercial e uma dureza de 27 GPa, foram obtidos por sinterização à pressão ambiente. A produção de compactos bem densificados e com propriedades mecânicas superiores foi associada à remoção efetiva de fases óxidas do pó de partida. A presença dessas fases influencia fortemente a cinética de crescimento de grãos durante a sinterização do carbetto de boro. Os compactos produzidos sob pressões ultra-elevadas apresentaram valores máximos de dureza de 15 GPa para o pó mais grosso e 20 GPa para o pó mais fino. Esses resultados obtidos abrem perspectivas bastante interessantes de utilização da técnica de pressões ultra-elevadas na sinterização de carbetto de boro, com a aplicação de temperaturas e tempos bem menores do que os empregados convencionalmente.

ABSTRACT

Boron carbide (B_4C) is a high hardness, low-density ceramic material with a great potential for technological application. However, the production of sintered bodies with high densification and good mechanical properties is very difficult when conventional sintering techniques are used. In this study, we investigated the influence of different sintering conditions (size of the carbide powder, addition of carbon and organic binders, maximum temperature and heating rate) on the properties of boron carbide sintered at ambient pressure or under ultra-high pressure. Cylindrical samples, 15 mm in diameter and 3 to 7 mm thick, were sintered at ambient pressure in an argon atmosphere and temperatures of 2150°C, 2200°C and 2250°C for 120 minutes, using heating rates of 25 and 30°C/min. Samples of 3 mm in diameter and 2.5 mm in thickness were processed at 4 GPa and different sintering temperatures (1000°C, 1500°C and 1700°C) for 10 minutes. The main technological goal of this study was the development of a sintering procedure to produce different geometries of boron carbide compacts with high hardness and high wear resistance. The phase composition and the microstructure of the samples were investigated by x-ray diffraction, Raman spectroscopy, optical microscopy and scanning electron microscopy. The sintered bodies were characterized by density, hardness and abrasive wear resistance measurements. In an unusual way, the density values obtained for the compacts sintered at ambient pressure from a coarser powder ($< 3 \mu\text{m}$) were higher than those found for the compacts produced from a finer powder ($< 1 \mu\text{m}$). The highest density values were 2.42 g/cm^3 for the coarse powder and 2.33 g/cm^3 for the fine powder. The maximum obtained hardness for the sintered bodies produced from a mixture with organic binders was 21 GPa, both for the fine and the coarse powder. When no binders were used, a hardness of 27 GPa associated to a high wear resistance was obtained for compacts sintered at ambient pressure using the coarse powder. The success in the production of high-density compacts with superior mechanical properties was associated to an efficient removal of oxides phases from the starting powder. The presence of these phases strongly affects the grain growth kinetics during the sintering of boron carbide. The compacts produced under ultra-high pressures showed a maximum hardness of 15 GPa for the coarse powder and 20 GPa for the fine powder. The obtained results indicate that the employment of ultra-high pressure techniques can be very interesting for the production of high-quality sintered boron carbide, as they enable the use of much lower temperatures and shorter sintering times than in conventional techniques.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Características e Aplicações do Carbetto de Boro.....	3
2.1.1. Estrutura Cristalina.....	4
2.1.2. Principais Métodos de Síntese e Efeitos Sobre Propriedades.....	6
2.2. Sinterização do Carbetto de Boro.....	9
2.2.1. Aspectos Gerais de Sinterização.....	10
2.2.2. O Problema da Sinterização de Carbetto de Boro.....	14
2.2.3. Sinterização de Carbetto de Boro à Pressão Ambiente.....	17
2.2.4. Sinterização de Carbetto de Boro Sob Pressão.....	20
2.2.5. Sinterização em Ultra-altas Pressões.....	24
2.2.5.1. Conceitos Gerais da Técnica de Altas Pressões.....	25
2.2.5.2. Sinterização de Carbetto de Boro sob Pressões Ultra-elevadas...	27
3. METODOLOGIA.....	29
3.1. Proposta do Trabalho.....	29
3.2. Amostras Utilizadas.....	30
3.3. Sinterização à Pressão Ambiente.....	36
3.4. Sinterização sob Pressões Ultra-elevadas.....	39
3.5. Medidas de Massa Específica.....	46
3.6. Medidas de Microdureza.....	47
3.7. Medidas de Resistência ao Desgaste Abrasivo.....	48
3.8. Análise por Microscopia.....	50
3.9. Difração de Raios X.....	51
3.10. Espectroscopia Raman.....	51
4. RESULTADOS.....	53
4.1 Produção de peças com formato complexo.....	53
4.2. Sinterizados à Pressão Ambiente.....	55
4.2.1. Massa específica.....	55
4.2.2. Dureza.....	56

4.2.3. Resistência ao Desgaste Abrasivo.....	58
4.2.4. Microestrutura.....	59
4.2.4.1 Micrografias dos compactos produzidos com pó tipo HD.....	60
4.2.4.2 Micrografias dos compactos produzidos com pó tipo HS.....	63
4.2.5 Análise dos sinterizados por difração de raios X.....	67
4.3. Sinterizados sob Pressão Ultra-elevada.....	68
4.3.1. Dureza.....	68
4.3.2. Microestrutura.....	69
4.3.2.1 Micrografias dos compactos produzidos a partir do pó tipo HD	70
4.3.2.1 Micrografias dos compactos produzidos a partir do pó tipo HS.	72
5. DISCUSSÕES.....	74
5.1 Sinterizados à pressão ambiente.....	74
5.1.1 Efeito da temperatura de sinterização.....	74
5.1.2 Efeito da taxa de aquecimento.....	76
5.1.3 Efeito da presença de contaminações por oxigênio na superfície das partículas.....	78
5.1.4 Efeito da dispersão do carbono.....	80
5.1.5 Efeito da adição de ligantes.....	82
5.1.5.1 Sinterizados sem tratamento prévio.....	82
5.1.5.2 Sinterizados produzidos com tratamento prévio do pó mais grosso.....	84
5.1.6 O efeito da adição de carbono.....	85
5.1.7 Avaliação geral dos resultados.....	86
5.2 Sinterizados sob pressão ultra-elevada.....	88
6. CONCLUSÕES.....	91
6.1 Perspectivas.....	93
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
Anexo I.....	103

1. INTRODUÇÃO

Existe uma pesquisa constante em busca de materiais que combinem propriedades de interesse (mecânicas, químicas, elétricas ou térmicas) com versatilidade de uso e tempo de vida útil elevado, que possam ser produzidos através de métodos simples e com baixo custo.

Dentre as cerâmicas de grande potencial de aplicação tecnológica, encontram-se os materiais baseados em boretos, em nitretos e em carbetos. Como uma das características fundamentais na determinação do comportamento físico e químico dos materiais é o tipo das ligações químicas, os carbetos e os boretos possuem propriedades particulares por apresentarem fortes ligações de caráter altamente covalente, resultando, por exemplo, em materiais com alto ponto de fusão. ^{[1][2]}

Um dos compostos cerâmicos de grande interesse na engenharia moderna é o carbeto de boro (B_4C), devido à sua combinação de propriedades de interesse. Possui alta dureza, alta resistência ao desgaste, alto ponto de fusão, boa inércia química, alto módulo de Young, boa condutividade térmica, bem como alta seção de choque para absorção de nêutrons. É o terceiro material mais duro conhecido, atrás apenas do diamante e do nitreto de boro cúbico. Como tem baixa massa específica e alto módulo de Young é recomendado para blindagem de veículos, aeronaves e coletes a prova de balas. ^{[3][4][5]}

Apesar do alto custo da matéria-prima, o uso do B_4C para a produção de peças de alto desempenho em termos de resistência ao desgaste torna-se vantajoso em comparação a outros materiais de alta dureza, em função da combinação particular das propriedades que possui. Contudo, suas aplicações são limitadas pelas dificuldades na sua sinterização, que requer alta temperatura, atmosfera controlada e, usualmente, um excesso de carbono que deve ser incorporado ao B_4C para que haja uma densificação completa, além do uso de técnicas de sinterização que envolvem a aplicação de pressões elevadas. ^{[4][5][6]}

Dentro desse contexto, o domínio da tecnologia de sinterização desse composto é de grande importância não apenas do ponto de vista comercial, mas também do ponto de vista estratégico. Isso faz com que o acesso a detalhes das metodologias desenvolvidas seja bastante restrito. Este trabalho pretende contribuir na conquista dessa tecnologia, particularmente no que diz respeito à produção de peças com alta resistência ao desgaste abrasivo.

Especificamente, o objetivo principal do trabalho é estudar a influência das condições de sinterização sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas de compactos produzidos a partir de diferentes misturas de partida e sinterizados à pressão ambiente (atmosfera inerte) ou sob pressão ultra-elevada. Buscou-se, também, desenvolver e otimizar sistemáticas de conformação e de tratamentos térmicos, que permitissem a obtenção de peças com formato complexo.

As peças produzidas foram avaliadas em laboratório por medidas de massa específica, microdureza e resistência ao desgaste abrasivo (método de microabrasão esférica ^[7]). As alterações microestruturais foram acompanhadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Eventuais alterações na composição de fases em relação à mistura de partida foram monitoradas por difração de raios X e espectroscopia Raman.

A fim de expor de uma forma clara o desenvolvimento deste trabalho, a presente dissertação foi estruturada da seguinte maneira:

O capítulo 2 é destinado à revisão bibliográfica, apresentando diversos tópicos relacionados às características e aplicações do carbetto de boro e, em particular, ao processo de sinterização.

No capítulo 3 são descritas a metodologia de trabalho e as técnicas experimentais utilizadas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos para os sinterizados produzidos a partir de pó de B_4C com diferentes granulometrias, tanto pelo uso da técnica de sinterização à pressão ambiente como pela técnica de sinterização sob pressões ultra-elevadas. No capítulo 5 é feita a discussão dos resultados.

No capítulo 6 faz-se um fechamento do trabalho, com uma análise global dos resultados obtidos para os compactos de carbetto de boro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O carbetto de boro é um material cerâmico de alta dureza e alta resistência ao desgaste de grande potencialidade para diversas aplicações tecnológicas. Neste capítulo, são apresentados diversos tópicos relacionados às características, aplicações e sinterização deste carbetto, além de aspectos gerais sobre a sinterização de materiais cerâmicos.

2.1 CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO CARBETO DE BORO

O primeiro composto de carbono e boro foi descoberto em 1858. Posteriormente, Joly (1883) e Moissan (1894) prepararam e identificaram os compostos B_3C e B_6C , respectivamente. Porém, a fórmula estequiométrica B_4C foi assinalada somente em 1934 por Ridgeway.^{[1][3]} A partir dessa época, muitos estudos foram feitos sobre sua estrutura cristalina e suas propriedades.

Algumas propriedades características desse material lhe conferem um alto potencial para aplicações tecnológicas. Possui elevada dureza, alto ponto de fusão (2450°C), alta resistência ao desgaste e à flexão (350-500 MPa)^[8], boa inércia química, alto módulo de Young (450-470 GPa)^[9], baixa massa específica (2,52 g/cm³), boa condutividade térmica, bem como alta seção de choque para absorção de nêutrons.^{[3][4][5][6][10][11]}

Os sinterizados de alta qualidade de carbetto de boro têm uma microdureza de 25 - 40 GPa, que varia conforme o seu método de preparação.^{[3][8][12]} Isso lhe confere o título de terceiro material mais duro conhecido, sendo inferior apenas em relação ao diamante e ao nitreto de boro cúbico. Em compensação, é mais barato e mais fácil de preparar do que estes.^{[6][13]} Além disso, pode apresentar vantagens em relação ao diamante, no caso da usinagem de materiais ferrosos, por exemplo.^[14]

Devido à sua elevada dureza, é amplamente usado em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste, tais como: bicos de jateamento, revestimento em ferramentas de corte, abrasivos para polimento, lapidação e moagem. Também é utilizado em blindagens militares pessoais, automotivas e aeronáuticas, pelas suas características de baixa massa específica, alta dureza e alto módulo elástico.^{[9][15][16]} Contudo, sua tenacidade à fratura

(2,8 - 3,3 MPa.m^{1/2}) é relativamente baixa, o que restringe sua aplicação como material estrutural. [17] [18] [19]

Este material possui condutividade térmica de 29-67 W/m.°C (a 25°C) e condutividade elétrica à temperatura ambiente de 140 Ω⁻¹.m⁻¹, apresentando comportamento metálico para a estequiometria B₁₃C₂ e semicondutor, com *gap* definido e identificado pelo cálculo da estrutura de bandas, para a estequiometria B₁₂C₃. [3] [13] [14] [20]

Por ser um semicondutor tipo p a altas temperaturas com concentração de buracos de 10¹⁷ a 10¹⁹ cm⁻³, [3] [21] [22] [23] o carbeto de boro é muito promissor em aplicações de conversão termoelétrica direta de alta eficiência. [14]

O carbeto de boro, na forma de pó, é usado na indústria aeroespacial como combustível em foguetes propulsores, devido a sua capacidade de gerar grande quantidade de calor quando combinado com oxigênio. [24]

Apesar de toda sua potencialidade, as aplicações do carbeto de boro são limitadas pela dificuldade de sinterização, que requer alta temperatura e atmosfera inerte, pois ele reage com óxidos formando novos compostos. [4] [6] Outra característica importante é o seu coeficiente de expansão térmica anisotrópico, que pode gerar trincas transgranulares em peças sinterizadas. A 600°C, o coeficiente de expansão térmica linear na direção c é de $\alpha_c = 6,25 \times 10^{-6}$ /°C, enquanto nas direções a ou b é $\alpha_{ab} = 5,29 \times 10^{-6}$ /°C. [25]

Há um grande número de referências na literatura sobre este material, porém várias questões relacionadas à sua estrutura e a suas características ainda não foram totalmente resolvidas. Contribuem para isso, a sua complexa estrutura cristalina e sua ampla região de estabilidade de fase. [21] Alguns aspectos fundamentais das ligações químicas no B₄C e das importantes mudanças estruturais causadas pela variação na concentração de carbono ainda não são claramente entendidas. [13]

2.1.1 Estrutura Cristalina

A região de estabilidade do carbeto de boro, em termos de composição, engloba uma concentração de carbono que vai de 8 a 20 at. % (B_{10,4}C a B₄C), como mostrado no diagrama de fases do sistema B-C (figura 1) proposto por Elliot em 1961. [3] [10] [11] [26] [107]

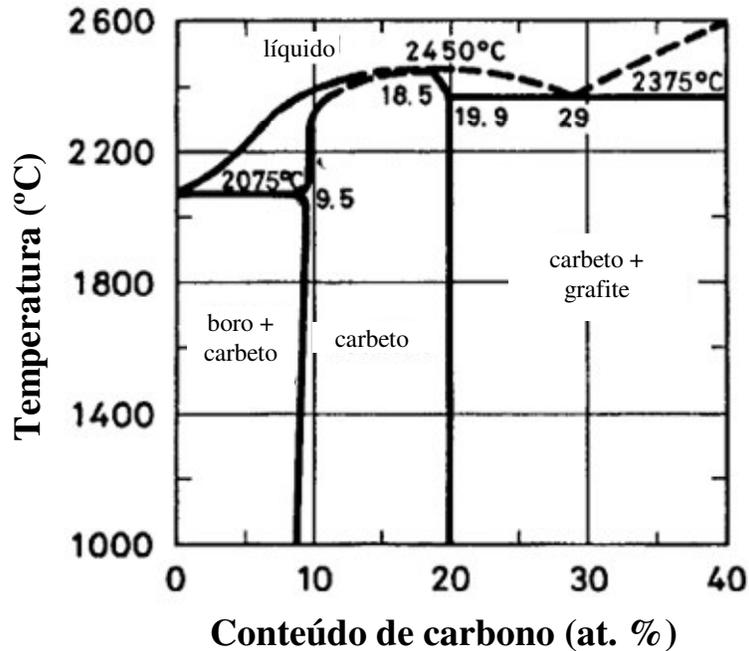


Figura 1: Diagrama de fases para o sistema B-C à pressão ambiente. ^[10]

A estrutura cristalina do carbeto de boro tem simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$, sendo normalmente considerada uma célula unitária hexagonal. A fase mais estável tem uma estequiometria de $B_{13}C_2$ ou $B_{12}C_3$. Outras fases também foram confirmadas, com simetria tetragonal ($B_{50}C_2$, $B_{50}C$, $B_{48}C_3$, $B_{51}C$, $B_{40}C_3$) ou ortorrômbica (B_8C), mas estas estruturas são metaestáveis e, usualmente, não são consideradas em diagramas de fase metalúrgicos. ^{[3] [10] [27]}

Como pode ser visto na figura 2, a estrutura cristalina é composta de icosaedros ricos em boro contendo doze átomos, sendo que seis destes átomos (localizados nos chamados sítios polares) são unidos diretamente por ligações covalentes a átomos de outros seis octaedros vizinhos. Os outros seis átomos do icosaedro (localizados nos sítios equatoriais) estão ligados a átomos que formam cadeias de três átomos, que interconectam adicionalmente os octaedros da estrutura. Estas fortes ligações covalentes entre os icosaedros conferem ao carbeto de boro a propriedade de material refratário. ^[29] ^{[3] [10] [28] [30]} Sua ampla faixa de concentração de carbono ocorre devido à possível substituição de átomos de boro e de carbono, um pelo outro, tanto nos icosaedros como nas cadeias inter-icosaédricas. ^[30]

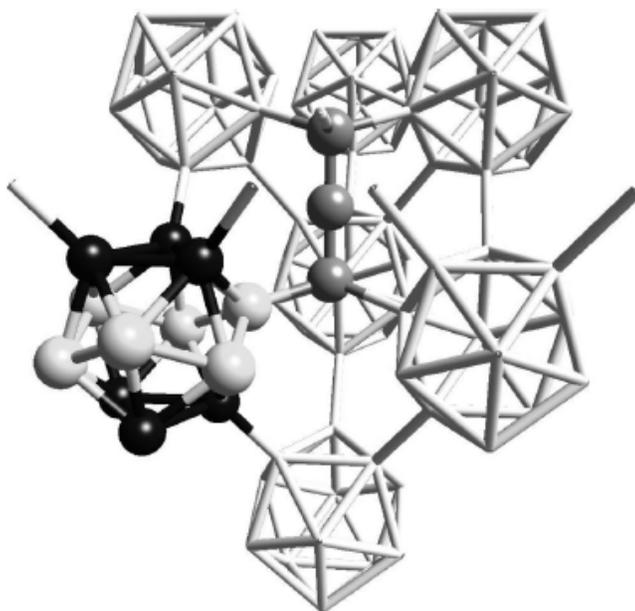


Figura 2: Estrutura cristalina do $B_{12}C_3$ e $B_{13}C_2$. Os átomos pretos ocupam os sítios polares, ligam-se ao icosaedro vizinho. Os átomos brancos ocupam os sítios equatoriais e ligam-se aos átomos cinza que formam as cadeias inter-icosaédricas. ^[28]

Ainda há incertezas nos detalhes da estrutura do carbeto de boro. No entanto, existe um consenso geral que na estrutura com estequiometria $B_{12}C_3$ os átomos da cadeia são CBC e os icosaedros são $B_{11}C$, com o carbono localizado em um sítio polar. ^{[30] [31]} Por outro lado, não há consenso sobre a estrutura do $B_{13}C_2$. ^{[28] [32]} As estruturas mais prováveis do $B_{13}C_2$ são $B_{11}C(BBC)$, na qual um dos carbonos da cadeia é substituído por um átomo de boro, ou $B_{12}(CBC)$, mais estável do ponto de vista teórico, na qual todos os átomos do icosaedro são de B. ^[28]

2.1.2 Principais Métodos de Síntese e Efeitos Sobre Propriedades

Normalmente, o carbeto de boro não é sintetizado diretamente a partir de boro e carbono, pois este método é economicamente inviável devido ao alto custo dos elementos de partida. ^[24]

A reação de síntese pode ser feita de várias formas, dentre elas: a redução carbotérmica (endotérmica) de compostos de boro-oxigênio (como ácido bórico), a

redução magnesiotérmica (exotérmica) de óxido de boro (B_2O_3) e carbono a 1000-1200°C e a redução de BCl_3 por metano (CH_4) a 1500°C. ^{[3] [9] [14]}

Comercialmente, é empregado um processo carbotérmico usando ácido bórico ou óxido de boro e carbono a temperaturas próximas do seu ponto de fusão em forno a arco elétrico. As fontes de carbono utilizadas para isso podem ser de diferentes naturezas como, por exemplo: sacarose, amido, glicerol, álcool polivinílico ou ácido cítrico. ^[9]

Recentemente, carbeto de boro foi sintetizado a partir de precursores poliméricos a temperaturas relativamente mais baixas do que as usadas pelo método convencional de redução carbotérmica. Mondal *et al.* ^[33] obtiveram carbeto de boro com estrutura cristalina ortorrômbica a partir da pirólise, a 400 e 800°C em atmosfera ambiente, de um precursor polimérico contendo boro, resultante da reação de ácido bórico e álcool polivinílico. Por sua vez, Yanase *et al.* ^[34] utilizaram como precursor PVBO (*polyvinyl borate*), que foi pirolisado ao ar a 600°C e sofreu um tratamento a 1300°C com fluxo de Argônio. Esta é uma rota de sintetização de B_4C de baixo custo e baixa temperatura, bastante promissora.

O carbeto de boro possui boa inércia química à temperatura ambiente, mas reage a altas temperaturas com óxidos metálicos produzindo monóxido de carbono e boretos metálicos. ^[3] É vulnerável à oxidação a partir de 650-700°C, quando um filme de B_2O_3 é formado e pode ser oxidado por HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ e atacado quimicamente por Cloro e Bromo a 600 e 800°C, respectivamente. ^[10] Também reage com metais a 1000°C formando boretos e carbetos. ^[35]

Na forma de pó é lentamente oxidado pela umidade do ar, formando B_2O_3 (óxido de boro), HBO_3 (ácido meta-bórico) ^{[3] [10]}, HBO_2 ^[36] e H_3BO_3 (ácido bórico) na superfície das partículas. ^{[10] [36]} Sua oxidação é fortemente dependente do tamanho de partícula (devido à superfície específica) e da temperatura. Quanto menor o tamanho de partícula e maior a temperatura, maior será a taxa de oxidação, que é limitada pela difusão de Boro e Carbono do *bulk* para a superfície. ^{[36] [59]} Para temperaturas acima de 1200°C a evaporação do filme de B_2O_3 é maior que a taxa de oxidação. ^[37]

As variações na razão B/C, que dependem das condições de síntese do carbeto de boro, ^[27] causam mudanças nos parâmetros de rede afetando as características físico-mecânicas do material. ^[38] Sua massa específica aumenta linearmente com o conteúdo de

carbono dentro dos limites da faixa de estabilidade de fases, por exemplo, como mostrado na tabela I. A massa específica teórica para a estequiometria $B_{13}C_2$ é de $2,48 \text{ g/cm}^3$. [3][39]

Tabela I: Massa específica do carbeto de boro em função do conteúdo de carbono. [39]

[C] (at.%)	<i>d, experimental</i> (g cm^{-3})
8.8	2.465
11.2	2.479
13.4	2.486
16.2	2.502
16.8	2.505
17.4	2.508
20.0	2.520

Essa variação nos parâmetros de rede em função do conteúdo de carbono, para materiais sintetizados de diferentes maneiras, foi estudada por Bouchacourt *et. al.* [40] [39] e por Conde *et. al.* [41] Como pode ser visto na figura 3, considerando uma célula hexagonal para o carbeto de boro dentro da sua região de estabilidade, Bouchacourt *et al.* observaram que os parâmetros de rede a_H e c_H diminuem linearmente com o aumento do conteúdo de carbono para material sintetizado por prensagem isostática a quente. Por outro lado, Conde *et. al.* verificaram que esse comportamento é não-linear para filmes de carbeto de boro produzidos por *Laser Chemical Vapor Deposition* (LCVD). Os valores dos parâmetros de rede para a estequiometria $B_{13}C_2$, segundo Bouchacourt *et. al.* [39], são $a_H = 5,62 \text{ \AA}$ e $c_H = 12,20 \text{ \AA}$.

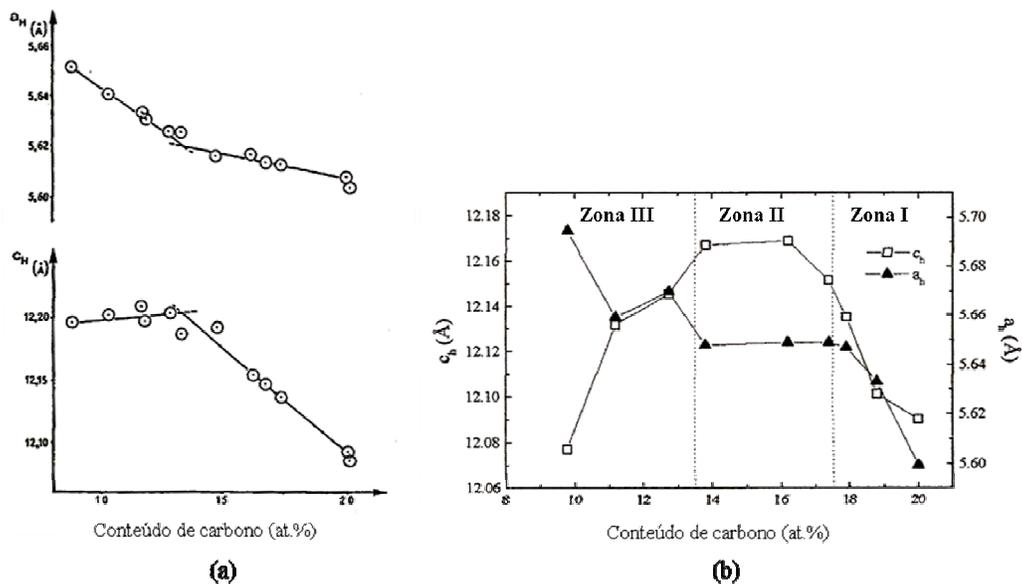


Figura 3: Parâmetros de rede a_H e c_H para célula hexagonal de carbeto de boro na região de estabilidade de fases como função do conteúdo de carbono. (a) B₄C produzido por prensagem a quente [39] e (b) filme de B₄C produzido por LCVD [41].

O comportamento, em termos de condução elétrica, do carbeto de boro também depende do conteúdo de carbono, podendo ser metálico ou semicondutor, como dito anteriormente. [13] [20] [30]

As propriedades mecânicas diferem e dependem fortemente, não apenas da estequiometria, mas também da porosidade, da presença de fases secundárias, do tamanho de grão e das características de contorno de grãos e outros defeitos, incluindo microtrincas e tensão residual. [3] [42]

2.2 SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE BORO

Nesta seção é discutido o problema de sinterização do carbeto de boro, bem como os principais métodos de sinterização utilizados e a potencialidade da utilização de alta pressão para esse fim. Para a contextualização do problema, serão discutidos, inicialmente, conceitos gerais do fenômeno de sinterização.

2.2.1 Aspectos Gerais de Sinterização

A sinterização é definida como um processo físico, termicamente ativado, onde ocorre a consolidação sem fusão do constituinte majoritário de uma mistura inicialmente na forma de pó. Isso é devido à combinação da remoção dos poros entre as partículas de partida com o fortalecimento das ligações entre as partículas adjacentes. ^{[43] [44] [45] [46]}

Para a produção de sinterizados cerâmicos são seguidas várias etapas. Normalmente, a partir do pó, a peça é conformada utilizando alguma técnica específica como, por exemplo: moldagem por injeção, colagem de barbotina, prensagem uniaxial, etc. A peça inicialmente conformada, nas formas e dimensões desejadas, e que será posteriormente sinterizada é chamada de corpo a verde. Maiores detalhes das técnicas de conformação podem ser obtidos na literatura clássica da área. ^[44]

Alguns ligantes orgânicos ou agentes molhadores podem ser adicionados ao pó de partida com a finalidade de auxiliar na conformação do corpo a verde. Esses aditivos devem ser extraídos antes da etapa final de sinterização, o que é usualmente feito através de uma etapa de pré-sinterização caracterizada por um tratamento térmico.

Podem ocorrer basicamente três tipos de sinterização: sinterização em estado sólido, sinterização com fase líquida e sinterização reativa. ^{[43] [47]} Em todos eles, a força motriz que promove a sinterização é a minimização da energia total do sistema de partículas através da diminuição da energia superficial. Na sinterização em estado sólido, que é realizada em temperaturas da ordem de 2/3 a 3/4 da temperatura absoluta de fusão do material, isso é conseguido com a redução da energia de interface sólido-vapor.

No caso da sinterização com fase líquida, é explorada a energia interfacial sólido-líquido sendo necessário que cerca de 1 a 20% do volume seja líquido. Como pode ocorrer um aumento significativo do transporte difusivo dos átomos do sólido dissolvido no líquido, pode ocorrer uma sinterização mais rápida. Apesar de diminuição da temperatura do processo de sinterização, há dificuldades no controle dos parâmetros e uma possível retenção de fase líquida solidificada entre as partículas resulta em diminuição da resistência mecânica a altas temperaturas. ^{[43] [47] [48] [49] [50]}

Durante o processo de sinterização em estado sólido, ocorrem basicamente três estágios. O primeiro estágio é caracterizado pelo rearranjo das partículas e pela formação

de um pescoço, isto é, uma forte ligação no ponto de contato entre elas. O tamanho do pescoço e a contração da peça são pequenos durante esta etapa. (figura 4- (b))

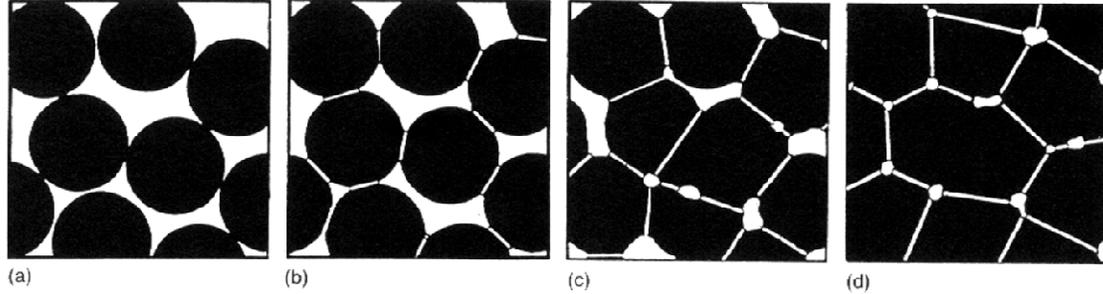


Figura 4: Desenvolvimento das ligações entre partículas durante o processo de sinterização: (a) Partículas soltas de pó, (b) Estágio inicial, (c) Estágio intermediário e (d) Estágio final. [47]

Posteriormente, o tamanho dos pescoços entre as partículas cresce devido ao transporte de material por difusão via superfície, contorno de grão ou volume, ou por transporte por vapor via evaporação e condensação (figura 5).

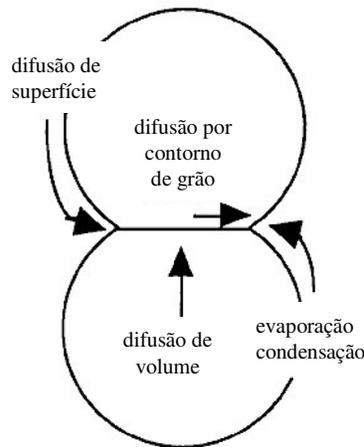


Figura 5: Esquema dos mecanismos de transporte de material. [51]

A difusão superficial, à baixa temperatura, não melhora a densificação, mas é bastante importante na formação do pescoço. A evaporação-condensação também não determina eliminação de porosidade. Por outro lado, a difusão através do contorno de grão e pelo volume, ativadas em temperaturas maiores, facilitam a eliminação dos

espaços vazios entre as partículas (figura 6). Os contornos de grão movem-se, o que faz com que partículas (agora chamadas de grãos) cresçam enquanto outros são consumidos.

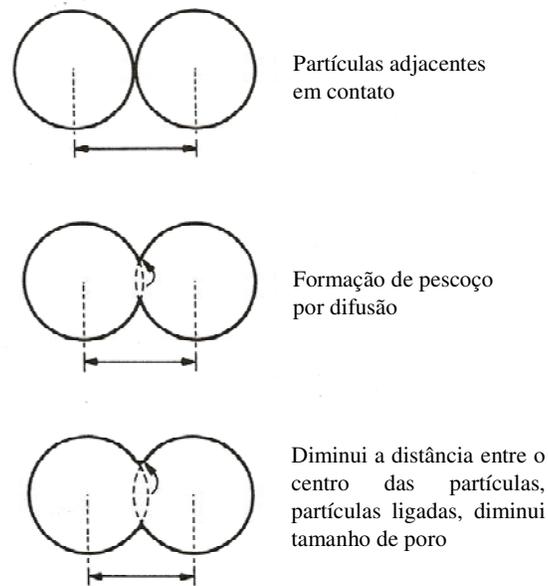


Figura 6: Esquema do transporte de material através do volume. [44]

Normalmente, o mecanismo mais importante para a densificação na maioria dos cerâmicos cristalinos é a difusão por contorno de grão, enquanto a difusão através do volume é altamente dependente da estrutura de defeitos dos grãos. [43]

O estágio intermediário da sinterização, representado na figura 4 (c), ainda apresenta uma rede interconectada contínua de poros, agora com formas cilíndricas. Ao final desta etapa, ocorre um crescimento de grãos que atinge tamanhos maiores do que as partículas de partida. Além disso, a forma dos poros muda de cilíndricos interconectados para esféricos isolados, quando a densidade atinge valores acima de 90% da densidade teórica.

No estágio final, ocorre o fechamento progressivo dos poros esféricos, que encolhem lentamente pelo preenchimento das vacâncias nos contornos de grãos. A contração das peças sinterizadas, causada pela redução da área superficial total, pode ser determinada pela diminuição da porosidade (densificação) e pelo crescimento de grãos, como pode ser visto na figura 4 (d). [43] [44] [47] [51] Contudo, se o crescimento de grão for muito rápido, os contornos de grãos podem mover-se mais rapidamente que os poros,

deixando-os isolados no interior de um grão. Como o grão continua a crescer, o poro torna-se mais separado do contorno de grão e diminui a chance de ser eliminado. Logo, o crescimento de grão, que é impulsionado pela diminuição da energia de superfície, deve ser controlado a fim de se obter a máxima remoção de porosidade. [44]

A estabilização de um tamanho de grão fino durante a sinterização a altas temperaturas requer uma grande fração de volume correspondente a partículas finas. Infelizmente, se a temperatura é alta, as partículas tendem a ficar mais grossas (*'coarsening'*) ou dissolver-se. Quando isso ocorre, alguns contornos podem ser rompidos antes dos outros e ocorrer o crescimento anormal de grão, transformando o arranjo de grãos finos em uma estrutura de grãos muito grosseira (figura 7-b). [52]

O crescimento anormal de grãos é caracterizado pelo crescimento de poucos grãos até diâmetros muito grandes. Estes grãos se expandem consumindo os grãos ao seu redor, até que os grãos finos sejam inteiramente substituídos por um arranjo de grãos crescidos.

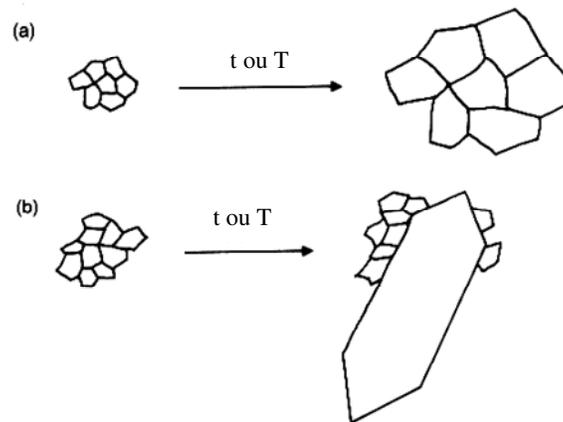


Figura 7: (a) Crescimento normal e (b) crescimento anormal de grãos.

A densificação durante a sinterização é controlada pela composição e pela distribuição do tamanho de partículas. Um pó de partida fino pode ser sinterizado mais rapidamente e a uma temperatura menor do que um pó grosseiro. Além disso, a uniformidade do corpo a verde também é importante para as propriedades finais do sinterizado. Se o corpo a verde não for homogêneo, será muito difícil eliminar toda a porosidade durante a sinterização e produzir um sinterizado sem trincas. [44]

No entanto, muitos outros fatores podem afetar o processo de sinterização. Estes fatores incluem a atmosfera, a taxa de aquecimento, a temperatura máxima, o tempo na temperatura máxima e a taxa de resfriamento. Por isso, é fundamental o controle de todos esses parâmetros, bem como de todos os passos de processamento do pó antes da sinterização. [44]

Além dos fatores citados, a aplicação de pressão também pode ser utilizada como auxiliar durante a sinterização. Enquanto a temperatura promove o transporte de material pela ativação dos mecanismos de difusão, a pressão intensifica-o através de deformação plástica e deslizamento de partículas inteiras. Isso gera um contato mais íntimo entre as partículas melhorando a densificação, o que permite reduzir a temperatura e/ou o tempo necessários à sinterização. Além disso, quando pressões elevadas são utilizadas, cria-se uma contribuição significativa de força motriz para o processo que se soma à diminuição da energia de superfície previamente referida. [43] [53]

2.2.2 O Problema da Sinterização de Carbetos de Boro

O carbeto de boro possui rígidas ligações covalentes, baixa plasticidade, alta resistência ao deslizamento de contornos de grãos e baixa tensão superficial no estado sólido, fatores que dificultam consideravelmente a sinterização do material, tanto do ponto de vista de força motriz, quanto de cinética do processo. [1] [3] [54]

A presença de outras fases, como óxido de boro (B_2O_3) e ácido bórico (H_3BO_3), é outro fator que influencia fortemente a densificação, o crescimento de grão e as propriedades dos sinterizados de B_4C . [55] [56] [57] A formação de um filme de B_2O_3 na superfície do B_4C retarda o processo de densificação, pois o mecanismo de transporte de material mais favorecido é o de evaporação-condensação e não tanto a difusão por contorno de grão. A eliminação desta fase permite um contato direto maior entre as partículas, resultando na inibição do crescimento exagerado de grão e na diminuição da temperatura de densificação. Conseqüentemente, as propriedades mecânicas melhoram significativamente pela formação de uma microestrutura fina e homogênea.

Kim *et al.* obtiveram um aumento maior que 30% da resistência à fratura de peças produzidas pelo método *Spark Plasma Sintering* (descrito na seção 2.2.4), pela remoção

de fases óxidas por lavagem do pó de partida com metanol (CH_3OH).^[56] O método de eliminação de fases óxidas foi desenvolvido por Williams *et al.*^[58], sendo sua eficiência comprovada em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) com TiB_2 .^[43] O mesmo procedimento para a remoção de fases óxidas do carbetto de boro será empregado neste trabalho, a fim de avaliar a sua influência no processo de sinterização.

É difícil obter compactos de carbetto de boro com alta densidade, sem uso de pressão durante o processo de sinterização, devido à interferência do filme de óxido de boro sobre as partículas em baixas temperaturas e ao processo concorrente de evaporação-condensação a altas temperaturas.^[61] Sabe-se, também, que as taxas de sinterização, a densidade final e a estrutura dos sólidos sinterizados dependem da distribuição do tamanho de partículas e da morfologia do pó de partida.^[62] Outro problema encontrado é que o B_4C reage com óxidos a temperaturas elevadas formando novos compostos, então sua sinterização normalmente é feita com atmosfera controlada/inerte.^[4]

A sinterização deste material pelo uso de técnicas à pressão ambiente ou técnicas usuais de prensagem a quente exige cuidados particulares, como o uso de pós com partículas de partida finas, o emprego de aditivos como auxiliares de compactação/conformação e um controle extremo das condições de sinterização. Compactos produzidos a partir de pós com partículas maiores apresentam microtrincas associadas à dilatação térmica anisotrópica do B_4C , em função de sua simetria cristalina romboédrica.

A sinterização do carbetto de boro é feita a temperaturas acima de 2000°C , onde o crescimento de grão ocorre rapidamente. Mesmo a estas temperaturas elevadas, é difícil obter compactos de B_4C puro altamente densificados, ou seja, com densidade acima de 80% da densidade teórica, devido, principalmente, ao crescimento anormal de grãos nestas temperaturas e ao surgimento de microtrincas transgranulares. Em alguns casos, as trincas se estendem dos grãos grandes para a matriz de grãos finos, indicando que os grãos grandes são a fonte de tensões residuais que causam as microtrincas. A origem dessas tensões pode ser atribuída ao coeficiente de expansão térmica anisotrópico e são as

prováveis responsáveis pela baixa tenacidade à fratura observada em B₄C policristalino. [54] [65]

Quando auxiliares de compactação ou de sinterização são empregados, é preciso que sejam homoganeamente dispersos no pó. No caso de uso de auxiliares de conformação, os compactos devem ser pré-sinterizados para a remoção dos aditivos. [63]

Grande variedade de aditivos têm sido propostos como auxiliares de sinterização para o carbetos de boro, geralmente metais (Al, Si, Ti, Fe, Co, Ni, Mg, Cu) e cerâmicas não-oxidadas (WC, BN, SiC, TiC, C, B, TiB₂). [3] [17] [54] [66] [67] [68] As principais finalidades dos auxiliares de sinterização são: diminuir a temperatura de densificação pelo aumento da difusão por volume e contorno de grãos (aumentando a densidade de defeitos pontuais ou discordâncias); aumentar a resistência à oxidação e ao choque térmico; retardar o crescimento de grãos; e, eventualmente, permitir uma compensação estequiométrica. Como consequência do seu uso, as propriedades mecânicas do material são afetadas, podendo melhorar algumas em detrimento de outras. Por exemplo, fases metálicas nos contornos de grãos podem diminuir a dureza, como ocorre usualmente para materiais cerâmicos. [1] [3] [5] [17] [54] [59] No entanto, a adição de algumas fases, como (W, Ti)C, TiB₂ ou SiC à matriz de B₄C, pode melhorar propriedades como a tenacidade à fratura e a resistência à flexão. [4] [69] [70] [71] [72] [73]

No caso da adição de Fe e de outros metais, ocorre a sinterização por fase líquida que molha/envolve as partículas do pó de partida e promove o transporte de massa melhorando a densificação do material. Porém, isso pode alterar a composição estequiométrica do sinterizado e ocorrer a formação de fases secundárias, como FeB, muitas vezes causando efeitos negativos sobre as propriedades mecânicas. [55] [56] No caso da adição de quantidades maiores do que 5 % em peso de Fe há um crescimento de grão excessivo. [74] [75]

A formação de fases secundárias também ocorre pela adição de auxiliares de sinterização óxidos, como Al₂O₃, TiO₂ ou ZrO₂, que afetam significativamente o comportamento de sinterização do carbetos de boro. [16] [17] [25] [66] [76] [77] [78] [79]

Dentre os auxiliares de sinterização de B₄C, o mais utilizado é o carbono. Geralmente adicionado na forma de resina fenólica, ele pode remover a fase de óxido de boro da superfície do pó durante o processo de sinterização, e, conseqüentemente,

acelerar a densificação via transporte difusivo por contornos de grãos. ^[55] Todavia, o carbono adicionado na forma de resina fenólica apresenta algumas dificuldades no manuseio da mistura de pó com resina e exige a introdução de uma etapa adicional de queima a 1000°C. Por isso, passou a ser explorada a adição na forma de pó, o que requer uma dispersão altamente uniforme para que haja boa densificação, sendo que na prática isso é muito difícil de conseguir. ^{[6] [63] [64]}

Outra abordagem utilizada para a produção de compactos de B₄C de alta densidade é o desenvolvimento de metodologias que permitam a produção de corpos a verde mais densificados. Tendo isso em vista, Zhu *et. al.* observaram o efeito do revestimento da superfície das partículas de B₄C com um filme de Ni₂B, que atua como lubrificante entre as partículas, reduzindo o atrito e facilitando o deslizamento e o rearranjo das mesmas durante a compactação do corpo a verde. Isso permitiu a produção de sinterizados livres de trincas. ^[87]

As dificuldades de sinterização de B₄C citadas nesta seção limitam enormemente as aplicações tecnológicas deste carбето. ^[4] Para a obtenção de compactos de alta qualidade, diferentes estratégias têm sido utilizadas dependendo se o método de sinterização empregado envolve ou não a aplicação simultânea de pressão.

2.2.3 Sinterização de Carбето de Boro à Pressão Ambiente

A sinterização do carбето do boro à pressão ambiente é feita a altas temperaturas (2200-2300°C), próximas à temperatura de fusão, com atmosfera inerte. ^[15] Geralmente, é feita em forno resistivo com baixas taxas de aquecimento e resfriamento devido à inércia térmica dos mesmos. Contudo, ela também pode ser feita por microondas. ^[53]

A adição de alguns auxiliares de sinterização, como o C e o TiB₂, ajudam a inibir o crescimento excessivo de grãos dos sinterizados de B₄C. ^[54] Adicionalmente a presença de TiB₂ diminui a energia de ativação para sinterização, podendo gerar densidades de 98,5-99,5% da densidade teórica para temperaturas de até 2100°C, além de melhores propriedades como tenacidade à fratura (4,6 MPa.m^{1/2}) e resistência à flexão (500 MPa). ^{[72] [73]}

A vantagem de utilizar somente carbono como auxiliar de sinterização do carbeto de boro é que permite a obtenção de sinterizados de B_4C puro, dependendo da quantidade adicionada já que, quando em excesso, permanece no sinterizado na forma de carbono livre. Como já foi referido, a presença de fases secundárias pode afetar as propriedades do material.

No caso da adição de carbono ao pó de partida de B_4C com granulometria fina, alguns autores, utilizando temperaturas de sinterização acima de $2200^\circ C$, obtiveram sinterizados com densidades de 95-97% da densidade teórica com microestrutura fina de grãos (até $10 \mu m$).^{[11] [35] [60]} Porém, com o aumento da temperatura de sinterização, houve um aumento progressivo do tamanho de grãos ($\sim 50 \mu m$) e crescimento de poros.^{[35] [54]}

Lee *et al.* sinterizaram, em forno resistivo à pressão ambiente com fluxo de He e temperatura de $2250^\circ C$, carbeto de boro com adição de 3% em peso de C por dispersão em acetona. A temperatura de início da densificação do carbeto de boro é de $\sim 1870^\circ C$, devido à presença de um filme óxido (B_2O_3) que envolve e separa as partículas de B_4C . Essa temperatura foi reduzida para $\sim 1350^\circ C$ pela remoção do B_2O_3 através da adição de carbono. Foram obtidas densidades superiores a 98% da densidade teórica para os sinterizados com adição de carbono e $\sim 93\%$ para os sem adição de carbono.^[61]

A adição de óxidos metálicos (ZrO_2 , Y_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , La_2O_3) para produção de compósitos sinterizados de B_4C foi estudada, usando uma mistura de partida homogeneizada em moinho de alta energia com meio líquido (geralmente isopropanol), e posteriormente conformada por prensagem uniaxial e sinterizada à pressão ambiente em forno resistivo a $2180^\circ C$ por 120 min. Os compósitos apresentaram densidades de 95-98,5% da densidade teórica, enquanto o B_4C puro atingiu densidades de 83% nas mesmas condições de sinterização. O maior valor de densidade foi obtido com a adição de 8% vol. de Y_2O_3 e os valores de dureza dos compósitos foram da mesma ordem dos obtidos para sinterizados de B_4C produzidos por prensagem a quente.^[63]

Em outros estudos, a adição de ZrO_2 foi realizada de maneira semelhante, mas as amostras foram sinterizadas a $2275^\circ C$ por 60 minutos em vácuo, resultando na formação de fase secundária (ZrB_2) homogeneamente distribuída na matriz. Os compósitos apresentaram dureza de 30-32 GPa e densidades de 93-96% da densidade teórica, no caso

da adição de 5% em peso de ZrO_2 , enquanto os sinterizados de B_4C puro produzidos da mesma forma apresentaram densidades de até 87% e dureza de 24-27 GPa. ^[15] ^[54] Compósitos similares, com densidades de 98,5% da densidade teórica, foram obtidos por sinterização a 2150°C por 60 minutos em atmosfera de argônio. Boas propriedades (dureza, tenacidade à fratura e densidade relativa) foram obtidas pela adição de até 15% em peso de ZrO_2 , enquanto que quantidades maiores de aditivos reduzem a dureza do compósito, mas aumentam sua tenacidade e resistência à fratura. ^[16]

Yamada *et al.* também estudaram a adição de Cr_2O_3 , fazendo a homogeneização da mistura de partida em metanol e a sinterização a 2030°C em atmosfera inerte (Ar) pela mesma técnica. Observaram melhora na densificação do B_4C devido à formação de fase líquida secundária durante a sinterização, resultando em densidades de até 98,1% da densidade teórica, com elevada resistência à flexão (525 MPa) mas baixa tenacidade à fratura (3,7 MPa.m^{1/2}). Isso pode ser explicado pela diferença nos coeficientes de expansão térmica dos materiais, que gera tensão residual e leva à formação de microtrincas. ^[80]

Recentemente, Mashhadi *et al.* realizaram um estudo da adição de 0-5% em peso de Al a B_4C que foi sinterizado a 2150°C, usando resina fenólica (5% em peso) como auxiliar de conformação. Concluíram que o B_4C puro não pode ser completamente sinterizado desta maneira e que a adição de Al aumenta a sua densificação (96% da densidade teórica para adição de 4% em peso de Al) também pela formação de fases líquidas secundárias. A microestrutura do material apresenta grandes tamanhos de grãos. ^[66]

Outros auxiliares de sinterização também podem afetar as características e propriedades do B_4C sinterizado à pressão ambiente. Por exemplo, a adição de SiC aumenta a porosidade e a de B diminui a dureza do material sinterizado. ^[5]

Na produção de sinterizados de carbetos de boro à pressão ambiente, a técnica de sinterização em forno resistivo é a mais utilizada, principalmente por apresentar menor custo de produção, comparado a outras técnicas. As limitações desta técnica são a forma geométrica (simples) das peças e a densificação das mesmas, não tão efetiva quanto obtida por outras técnicas de sinterização. ^[3]

Uma alternativa ao uso de fornos resistivos é a técnica de sinterização por microondas, que consiste no aquecimento da amostra por dissipação de energia eletromagnética com radiação na faixa de microondas. Isto permite o aquecimento uniforme de toda a peça a ser sinterizada. ^[53]

Através desta técnica é possível utilizar maiores taxas de aquecimento, menores temperaturas e tempos mais curtos, o que, em princípio, permitiria obter maior homogeneidade estrutural e menor tamanho médio de grão (microestrutura fina), quando comparada à sinterização em forno resistivo. ^{[3][81]}

A sinterização do carbeto de boro por microondas pode ser feita sem aditivos, com tempo muito curto (~12 min) e aquecimento a 2000°C por radiação de 2,45 GHz de frequência. No entanto os sinterizados apresentam tamanhos de grãos de 20 µm, além de microtrincas. ^[3]

2.2.4 Sinterização de Carbeto de Boro sob Pressão

Técnicas de sinterização sob pressão têm sido empregadas a fim de minimizar as dificuldades encontradas na obtenção de peças altamente densificadas de materiais cerâmicos de elevada dureza como o carbeto de boro. Os principais métodos de sinterização com aplicação simultânea de pressão são: prensagem uniaxial a quente, prensagem isostática a quente, compactação por pressão de plasma (P^2C) e *spark plasma sintering (SPS)*.

A prensagem uniaxial a quente é feita através de uma prensa acoplada a um forno resistivo, sendo o aumento da temperatura realizado sobre todo o conjunto, usualmente mantido sob atmosfera inerte. ^[53] A principal desvantagem desta técnica é a difusão do material, normalmente carbono, da matriz de confinamento da amostra durante a sinterização. ^[11]

Esta técnica de sinterização é a mais usada industrialmente para preparar sinterizados de carbeto de boro com alta densidade e diferentes formas simples, porém o custo de produção é alto. ^{[3][60][82]} A partir dela é possível obter densidades acima de 95% da densidade teórica usando adição de carbono. ^[59] As condições de sinterização típicas

desta técnica são temperaturas de 2100-2200°C, e pressões de 30-40 MPa por 15-45 minutos em vácuo ou atmosfera inerte. ^{[54] [66]}

Vários aditivos (Al ^[83], V₂O₅ ^[84], Al₂O₃ ^[17], CrB₂ ^{[85] [79]}, (W, Ti)C ^[4], W₂B₅ ^[86]) foram estudados como auxiliares de sinterização para compactos de B₄C produzidos pela técnica de prensagem a quente. Normalmente, a mistura de partida é homogeneizada em moinho de alta energia com meio líquido (metanol ou etanol) e a sinterização é feita com pressões de 25-50 MPa, a temperaturas de 1800-2200°C e tempos de 10-70 minutos em atmosfera inerte (Ar).

Em todos os casos observou-se a formação de fases secundárias durante a sinterização. ^[25] A presença dessas fases diminui a barreira de difusão melhorando a densificação do B₄C, porém alterando as propriedades características deste material. ^{[4] [17]}

Por exemplo, pela adição de pequenas quantidades (até 5% em volume) de Al₂O₃ notou-se melhora na densificação e nas propriedades mecânicas tais como: dureza, módulo elástico, resistência à flexão e tenacidade à fratura. ^[17] Também foi possível aumentar a tenacidade à fratura e a resistência à flexão pela adição de (W,Ti)C, mas houve diminuição da dureza do material. A temperatura de sinterização também diminuiu de 2150°C para 1850°C. ^[4]

A técnica de prensagem isostática a quente (HIP) é feita através de encapsulamento em matrizes de metais refratários (Ti ou Zr). As amostras são submetidas à pressão hidrostática, que pode ser transmitida por gás (Ar) ou por um líquido, mas para isso as matrizes devem ser seladas, deformáveis e resistentes a altas temperaturas. Após a sinterização, agentes químicos são usados para a remoção das amostras. ^[53] Esta técnica produz peças de alta densidade com temperaturas mais baixas, além de evitar o problema de difusão de carbono para a peça. A porosidade residual é eliminada, melhorando as propriedades mecânicas como a resistência ao desgaste. ^[3]

Larsson *et al.* estudaram a microestrutura do carbetto de boro sinterizado por HIP a 1850°C por 60 minutos à pressão de 160 MPa. Os corpos a verde foram conformados de maneiras distintas: por prensagem isostática a frio (200 MPa) e por moldagem por injeção com adição de 4 % em peso de auxiliares de conformação. Como auxiliares de sinterização foram usados B, Si e SiC em quantidades variadas. Houve diminuição do tamanho de grão para adição de até 20% em peso de B, enquanto que para quantidades

maiores ocorreu considerável crescimento de grãos e significativa diminuição do tamanho das trincas laterais, devido à recombinação de boro e carbono livre formando B_4C .^[11]

Uma variante da prensagem isostática a quente é a técnica conhecida como *Sinter-HIP*, na qual a peça sofre sinterização à pressão ambiente em forno resistivo seguida de prensagem isostática a quente. Isto mantém a forma das peças, eliminando o uso de matrizes e minimizando os custos de produção.^[53]

Schwetz *et al.*^[6] utilizaram esta técnica para produzir sinterizados de B_4C com adição de carbono na forma de pó, conformados por moldagem por injeção e adição de 18% em peso de ligantes orgânicos. Após a extração desses a 450°C, os corpos a verde foram sinterizados à pressão ambiente em forno resistivo de grafite a 2225°C por 120 minutos e, posteriormente, submetidos à prensagem isostática a quente (HIP) a 2050°C com pressão de gás (Ar) de 200 MPa. Observaram aumento da densidade final (96-99% da densidade teórica) em função da temperatura de sinterização, sendo esta bastante afetada pela quantidade de carbono livre. O transporte de matéria de superfície a superfície e o crescimento de grãos foram inibidos pela adição de carbono, homogeneamente disperso, produzindo sinterizados com menor tamanho de grão e melhor resistência do que o B_4C comercial, onde a adição de carbono é feita na forma de resina fenólica.

Valores máximos de resistência à flexão (579 MPa), módulo de Young (444 GPa) e dureza Knoop (2950 HK) foram obtidos para temperaturas de sinterização inferiores a 2200°C, sendo a melhor combinação de propriedades mecânicas, correspondente a uma microestrutura de grãos finos, obtida com composição de 96 B_4C - 4C (percentual em peso). A sinterização a temperaturas acima de 2200°C causou crescimento exagerado de grãos, melhorando a tenacidade à fratura (de 2,6-3,2 para 4,2 MPa.m^{1/2}), mas reduzindo significativamente a resistência à flexão (200-300 MPa).^[6]

Em outros sinterizados produzidos dessa mesma forma, porém com adição de carbetos (TiC, VC, Cr₃C₂, WC) e temperaturas na faixa de 2150-2250°C, houve a formação de fases secundárias durante o processo.^{[64][82]}

A Compactação por Pressão de Plasma (P²C) é um novo método que foi desenvolvido pela Materials Modification, Inc. e o U. S. Army Research Laboratory, e

que, recentemente, foi aplicado por Klotz *et al.* para a consolidação do carbeto de boro em atmosfera ambiente. ^[89]

Esse processo consiste em submeter o pó, compactado sem qualquer aditivo ou ligante e colocado em uma matriz de grafite, a uma voltagem DC pulsada para gerar um plasma que ativa a superfície das partículas removendo filmes óxidos e contaminantes. Em seguida, uma voltagem DC contínua, de baixa voltagem e alta amperagem (10V, 5000A), é aplicada para produzir uma rápida densificação por sinterização sob pressão uniaxial. ^{[88] [89]} Por efeito Joule, o pó é aquecido a altas temperaturas com rápidas taxas de aquecimento, nos pontos de contato entre as partículas, o que facilita a difusão e acelera a consolidação do pó.

O processo P²C acompanhado do uso de pó de partida fino permite densificar a peça com temperaturas menores e tempos de aquecimentos reduzidos, bem como produzir uma microestrutura fina de grãos. ^{[2] [89]}

Este método foi empregado para a consolidação do carbeto de boro sem auxiliares de sinterização, utilizando pressões da ordem de dezenas MPa por intervalos de tempos de 2-30 minutos e temperaturas menores do que 2000°C, obtendo densidade de 99% da densidade teórica. ^[8]

Mantendo a pressão e o tempo de sinterização constantes, observou-se que houve um aumento na densificação em função do aumento da temperatura de sinterização e do uso de pó de partida fino. As densidades obtidas foram similares às produzidas pelo método convencional de prensagem a quente, porém com minimização dos parâmetros de sinterização envolvidos: 15 MPa de pressão, 1/9 do tempo e temperaturas 400°C mais baixas. ^[89]

Sinterizados de carbeto de boro puro foram produzidos a 1650°C por 5 min, resultando em densidades de 91% da densidade teórica, enquanto que com a adição de pequenas quantidades de Al₂O₃ chegou-se a densidades de 97%. Outros auxiliares de sinterização também foram testados (C, Al₂O₃ e TiB₂) por este método. ^{[8] [90] [91]}

O *Spark Plasma Sintering (SPS)* é uma técnica avançada de sinterização para densificação rápida e efetiva de materiais cerâmicos. Essa técnica tem sido usada para materiais de difícil sinterização e na síntese de materiais refratários de alta densidade, pois possibilita o uso de temperaturas menores e tempos mais curtos com taxas de

aquecimento muito elevadas. Também permite controle do crescimento de grão no material durante a densificação. ^{[21] [56] [92]}

Baseia-se na aplicação de pressão e de uma corrente elétrica pulsada sobre a amostra contida em uma matriz de grafite. Uma faísca de plasma é gerada a alta temperatura pela descarga através de “gaps” entre as partículas do pó. Isso acelera a formação do pescoço e a difusão térmica no estágio inicial, além de ter efeitos de limpeza e ativação de superfície sobre as partículas que estão sendo sinterizadas. ^{[56] [92]}

Kim *et al.* empregaram este processo para sinterização de B₄C a 1800-2000°C por 5 minutos e 40 MPa, com taxas de aquecimento de 100°C/min em vácuo. Foi feita remoção de impurezas do pó de partida por lavagem em ultrassom com metanol durante 60 minutos. Foram obtidos sinterizados com densidades de 99% da densidade teórica, com temperaturas menores do que as usadas pelo método convencional e sem auxiliares de sinterização. Houve melhora das propriedades mecânicas pelo processo de lavagem com metanol, que removeu o filme de B₂O₃ das superfícies as partículas de B₄C permitindo contato direto entre as mesmas e diminuindo a temperatura de densificação. Em particular, a tenacidade à fratura melhorou mais de 30% quando comparada à do pó comercial. Essa melhora resultou de uma microestrutura fina e homogênea, devido à inibição do crescimento exagerado de grão pela eliminação do filme de B₂O₃. ^[56]

2.2.5 Sinterização em Pressões Ultra-elevadas

Além da sinterização do carbeto de boro pelos métodos à pressão ambiente e com aplicação de pressão descritos anteriormente, há a possibilidade do uso de pressões ultra-elevadas, da ordem de GPa, como uma alternativa para reduzir as dificuldades ainda não totalmente resolvidas para produção de compactos de alta qualidade.

O uso de pressões ultra-elevadas, além de permitir um contato mais íntimo entre as partículas do pó de partida, aumenta a força motriz de sinterização sendo possível acelerar o processo de difusão e, conseqüentemente, aumentar a taxa de densificação do material. ^[46] Essas características tornam esta rota bastante interessante na tentativa de minimizar o crescimento de grão, a temperatura e o tempo de sinterização, além de

possibilitar a obtenção de peças com microestrutura mais fina e com propriedades mecânicas melhores.

Neste trabalho, essa abordagem pouco difundida como método de sinterização será explorada na produção de sinterizados de B_4C e, por isso, a seguir serão apresentados alguns conceitos gerais das principais técnicas de geração de pressão ultra-elevadas. Na seção 3.4, isso será complementado pela apresentação dos detalhes da técnica em particular que foi empregada.

2.2.5.1 Conceitos Gerais da Técnica de Pressões Ultra-elevadas

No âmbito deste trabalho, são consideradas pressões ultra-elevadas aquelas acima de 1 GPa (aproximadamente 10.000 atm). Há duas maneiras básicas de gerar estas altas pressões: estaticamente ou dinamicamente. Enquanto altas pressões dinâmicas são obtidas com o uso de explosivos, altas pressões estáticas são obtidas pela aplicação direta de força mecânica a um meio transmissor de pressão, dentro do qual localiza-se o material a ser processado. ^[43] Neste trabalho será considerado unicamente o uso de altas pressões estáticas.

Para isso, a câmara pistão cilindro, mostrada na figura 8, é um dos sistemas mais simples. Consiste de um cilindro onde são alojados os pistões que comprimem um volume V colocado entre eles, ao serem acionados por uma força externa F . Apesar de ser possível produzir um volume de amostra grande, a pressão gerada é limitada a valores da ordem de 4 GPa, pois o cilindro e o pistão, que são os componentes mais exigidos, têm baixa resistência às tensões tangenciais de tração desenvolvidas em cargas mais elevadas. Outras geometrias são usadas para a geração de pressões acima de 4 GPa. ^{[43] [93] [94]}

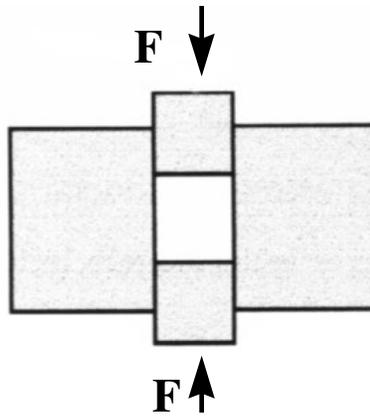


Figura 8: Câmara do tipo pistão-cilindro.

P. W. Bridgman fez inúmeros trabalhos que contribuíram significativamente para o desenvolvimento das técnicas de altas pressões estáticas. ^[95] Uma das principais técnicas desenvolvidas por ele consiste, basicamente, em gerar alta pressão pela compressão da amostra entre duas bigornas opostas. Estas são construídas com material duro, especialmente metal duro (WC +Co), que possui uma alta resistência à compressão. Porém, como este tipo de material é frágil mecanicamente, sua resistência à tração é significativamente inferior à sua resistência sob compressão. ^[43]

As bigornas de Bridgman (figura 9) foram construídas baseando-se no princípio de sustentação massiva, pelo qual uma pequena área em um material pode ser submetida a um valor de tensão três ou quatro vezes maior do que a sua resistência mecânica usual, desde que haja um grande suporte de material atrás de si. Uma pré-compressão na bigorna, produzida por uma série de anéis concêntricos, montados sob interferência, produz uma sustentação lateral adicional que permite aumentar ainda mais a capacidade de carregamento das bigornas, o que possibilita gerar pressões acima de 10 GPa. ^[43]

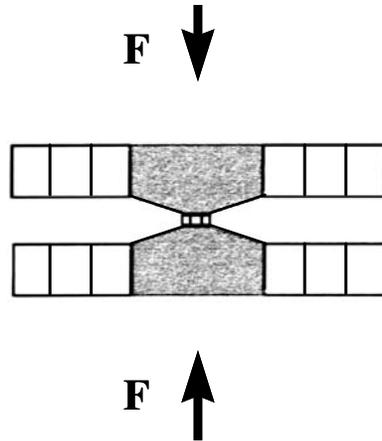


Figura 9: Bigornas de Bridgman. ^[43]

Neste trabalho, foi utilizado o sistema “toroidal”, que é um dos diversos tipos de variantes das bigornas de Bridgman. ^[96] Esse sistema foi desenvolvido nos países da antiga União Soviética e sua tecnologia de uso e de fabricação foram completamente nacionalizados pela equipe do LAPMA nos últimos anos. ^[43] Maiores detalhes do sistema experimental utilizado são apresentados na seção 3.4 do capítulo de Metodologia.

2.2.5.2 Sinterização de Carbetto de Boro sob Pressões Ultra-elevadas

Apesar de ser uma técnica bastante promissora para a produção de compactos sinterizados de carbetto de boro, permitindo temperaturas menores do que as convencionais e sem a necessidade de atmosfera controlada e/ou aditivos, o uso da técnica de sinterização sob pressões ultra-elevadas foi muito pouco explorado até o momento.

Em comparação às demais técnicas, consideradas nas seções anteriores, foi encontrada uma bibliografia extremamente reduzida, limitadas apenas aos trabalhos de Shul’zhenko *et al.* e Singhal *et al.*. ^{[97] [98]}

Shul’zhenko *et al.* produziram compactos de carbetto de boro sob pressões de 5,5 GPa, temperatura de 1725°C e tempos de sinterização de 15, 30, 60, 90, 120 e 240 segundos. A aplicação de pressão deu-se através de câmaras do tipo toroidal (como descrito na seção 3.4) e pó de partida com distribuição de tamanho de 2-80 µm. Foram

obtidas densidades de até 98,4% da densidade teórica com porosidade fechada, além de um aumento na tenacidade à fratura ($7,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).^[97]

Por sua vez, Singhal *et al.* obtiveram compósitos de carbetos de boro com adição de TiC (5wt.%) ou Co (5wt.%), a partir de um pó de partida fino. A sinterização foi realizada sob pressões de 5-6 GPa e temperaturas de 1000-1500°C, resultando em peças com microdureza de $\sim 27,5 \text{ GPa}$ (2800 kgf/mm^2). Além disso, a microestrutura revelou grãos uniformemente distribuídos ao longo de todo o material, sem crescimento exagerado destes no compósito.^[98]

3. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados, após uma definição da proposta de trabalho, os procedimentos experimentais utilizados a fim de produzir sinterizados de carbeto de boro e avaliar suas propriedades. São descritos os procedimentos seguidos para as medidas de densidade, de microdureza e de desgaste abrasivo, bem como para a análise por microscopia, por difração de raios X e por espectroscopia Raman.

3.1 PROPOSTA DO TRABALHO

O presente trabalho pretende contribuir para o domínio de uma tecnologia pouco difundida em nosso país: a produção de sinterizados de Carbeto de Boro. O objetivo central é estudar a influência das condições de sinterização sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas de compactos produzidos a partir de diferentes misturas de partida e sinterizados à pressão ambiente (atmosfera inerte) ou sob pressão ultra-elevada.

Inicialmente, a partir de resultados preliminares já obtidos no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS, foram desenvolvidos procedimentos de preparação da mistura de partida e de compactação da mesma, que permitissem a obtenção de corpos a verde (não submetidos a qualquer tipo de queima) homogêneos e com superfícies livres de defeitos. Além disso, procurou-se obter corpos a verde com características de plasticidade, que permitissem sua usinagem por torneamento, de maneira a serem produzidas peças com perfis adequados a aplicações de alta resistência ao desgaste, em particular bicos de jateamento.

Depois de definidos esses procedimentos de preparação dos corpos a verde, foram produzidos corpos de prova com formas simples, sem usinagem, a fim de investigar o efeito de diferentes parâmetros de sinterização (temperatura, taxa de aquecimento, granulometria do pó de partida, nível de impurezas, adição de carbono como auxiliar de sinterização e aplicação de pressão ultra-elevada) sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas, como: densidade, microdureza e, particularmente, resistência ao desgaste abrasivo.

A sinterização foi realizada através de dois métodos diferentes: sinterização à pressão ambiente, com atmosfera controlada usando fluxo de Argônio, e sinterização sob

pressões ultra-elevadas, sem controle da atmosfera. O processo de sinterização à pressão ambiente com atmosfera controlada já foi bastante explorado para o caso do carbetto de boro, existindo uma bibliografia relativamente extensa na área (ver seção 2.2.2.1). Por outro lado, o uso de pressões ultra-elevadas apesar de ser uma rota bastante promissora na obtenção de compactos de alta qualidade de materiais de difícil sinterização^{[46] [97] [98]}, como discutido na seção 2.2.5, foi muito pouco explorado no caso do B₄C.

As alterações microestruturais foram acompanhadas por microscopia óptica (disponível no LAPMA) e microscopia eletrônica de varredura (usando as facilidades do Centro de Microscopia da UFRGS). Eventuais alterações na composição de fases em relação à mistura de partida foram monitoradas pela realização de medidas de difração de raios X e de espectroscopia Raman, em equipamentos disponíveis no Instituto de Física da UFRGS.

3.2 AMOSTRAS UTILIZADAS

Foram usados dois pós de partida de carbetto de boro com granulometrias distintas: um mais fino ($\leq 1 \mu\text{m}$) e outro mais grosseiro ($\leq 3 \mu\text{m}$), sendo ambos da marca H. C. Starck correspondentes aos tipos HD e HS, respectivamente. A tabela II apresenta, quantitativamente, as principais características dos pós, fornecidas pelo fabricante.

Tabela II: Características principais dos pós de partida.

Características Químicas				
(Fração de massa em %[cg/g])				
	Tipo HD 20		Tipo HS	
B:C Razão	3.7 -	3.9	3.7 -	3.8
C	min.	21.8 %	min.	21.8 %
N	max.	0.7 %	max.	0.7 %
O	max.	2.5 %	max.	1.7 %
Fe	max.	0.1 %	max.	0.05 %
Si	max.	0.15 %	max.	0.15 %
Al	max.	0.05 %	max.	0.05 %
Outros ¹⁾	max.	0.1 %	max.	0.5 %
Características Físicas				
Área superficial específica ²⁾	22 - 25	m ² /g	15 - 20	m ² /g
Densidade a verde ³⁾	1.2 - 1.5	g/cm ³	1.6 - 1.8	g/cm ³
Distribuição do tamanho de partículas ⁴⁾	Valores Típicos		Valores Típicos	
D 90 %	1.0 µm		3.0 µm	
D 50 %	0.5 µm		0.8 µm	
D 10 %	0.2 µm		0.2 µm	
1) Soma total Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti, W; 2) Medidas pelo método BET (ASTM D 3663); 3) Peças compactadas com pressão de 10 ³ kg/cm ² ; 4) Medida por Difração de Luz Laser (ASTM B 822, desaglomeração com ultrassom de alta energia antes da análise).				

Para verificar a composição de fases dos pós de partida e uma possível alteração desta durante a produção dos sinterizados, foram feitas medidas de difração de raios X (como será descrito na seção 3.9). A figura 10 apresenta os difratogramas obtidos para os pós de partida como fornecido pelo fabricante. Nela, além dos picos de carbeto de boro ($B_{13}C_2$), observa-se a presença de picos de impurezas como ácido bórico (H_3BO_3) e grafite. No padrão de difração obtido para o pó tipo HD, o pico de grafite é relativamente mais intenso do que no padrão do tipo HS, além de haver uma nítida contribuição para o *background* associada a uma fase amorfa.

Essas características foram consideradas como indicativas de uma presença mais importante de carbono livre no pó tipo HD. Também para esse pó, mesmo os picos de difração mais fracos do H_3BO_3 são mais bem definidos, o que é consistente com a maior fração de Oxigênio indicada pelo fabricante.

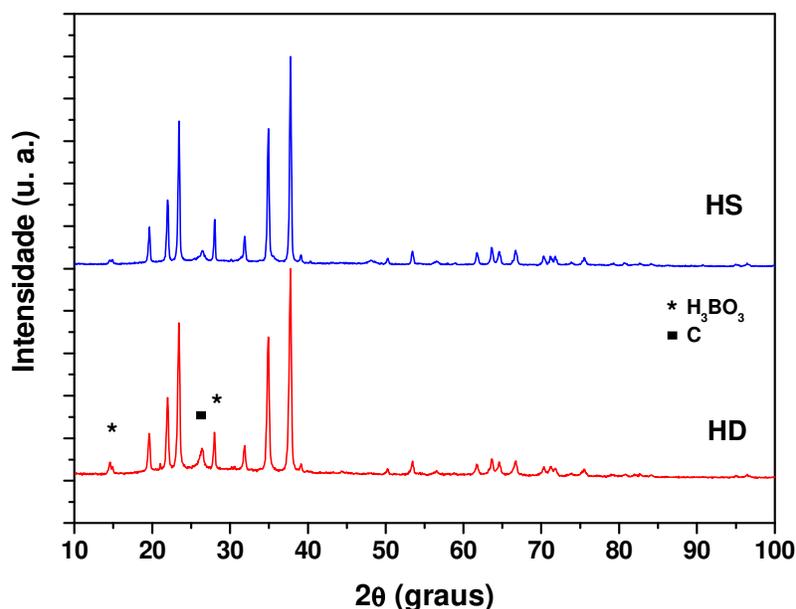


Figura 10: Padrão de difração do carbeto de boro: tipos HD e HS.

Foram preparadas várias amostras, na forma de discos, para os estudos de sinterização à pressão ambiente, variando a composição da mistura de partida. As composições estudadas foram: (1) pós com adição de carbono (auxiliar de sinterização), de ligantes e agentes molhadores, para melhorar a usinabilidade do corpo a verde; (2) pós com adição de carbono e de ligantes, mas submetidos a tratamento prévio com metanol; (3) pó mais grosso após tratamento prévio e com adição de carbono e sem adição de ligantes; (4) pós somente com adição de carbono amorfo; (5) pós como fornecidos pelo fabricante. O carbono amorfo (negro de fumo) adicionado apresentava tamanho máximo de partícula de 21 nm, conforme especificações do fabricante (Printex 60 – Degussa).

O processo de lavagem com metanol é muito efetivo na remoção de filmes de B₂O₃ das superfícies do pó, como sugerido por Williams *et al.* [58] e Soares [43]. A presença desses filmes inibe a densificação até que eles sejam volatilizados e assim facilitam o “*coarsening*” das partículas de B₄C resultando numa microestrutura com grãos mais grossos. A sua remoção permite contato direto entre as partículas resultando na diminuição da temperatura de densificação. [56]

Neste trabalho, para investigar algum possível efeito da presença de H_3BO_3 na sinterização e nas propriedades mecânicas do carbetto de boro, foi realizado um tratamento nos dois tipos de pós de partida por lavagem com metanol, seguindo o método proposto por P. D. Willians ^[58] e S. Soares ^[43], adequado para pequenas quantidades de pó. No caso do carbetto de boro, foi possível remover o ácido bórico misturando-se 3 ml de metanol (CH_3OH) para cada 1g de pó, dessa forma o ácido bórico é convertido em trimetil borato que evapora com o metanol. A homogeneização foi realizada em ultrassom por 60 minutos, seguida de secagem ao ar por 24 horas e, posteriormente, em estufa a $80^\circ C$ por 2 horas. A eficácia na eliminação da fase H_3BO_3 dos pós de partida foi comprovada por difração de raios X, conforme apresentado nos difratogramas das figuras 11 e 12.

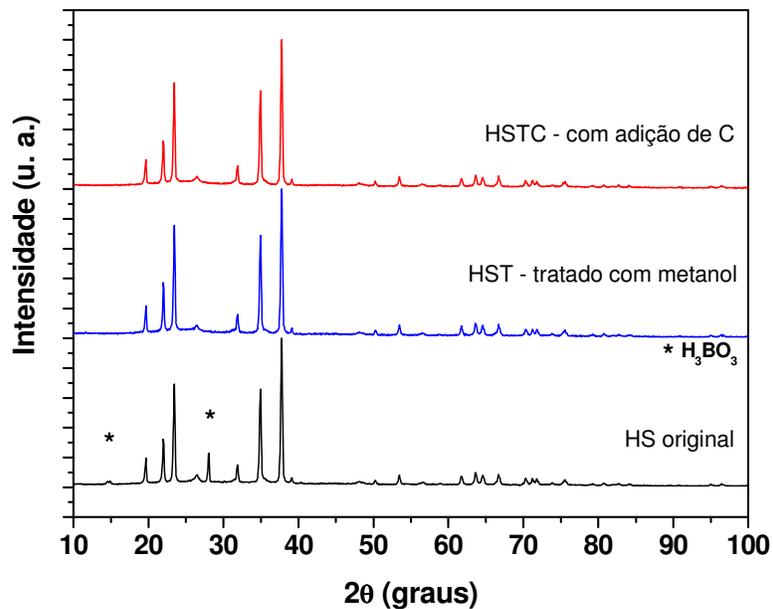


Figura 11: Difratogramas comparativos para o carbetto de boro tipo HS.

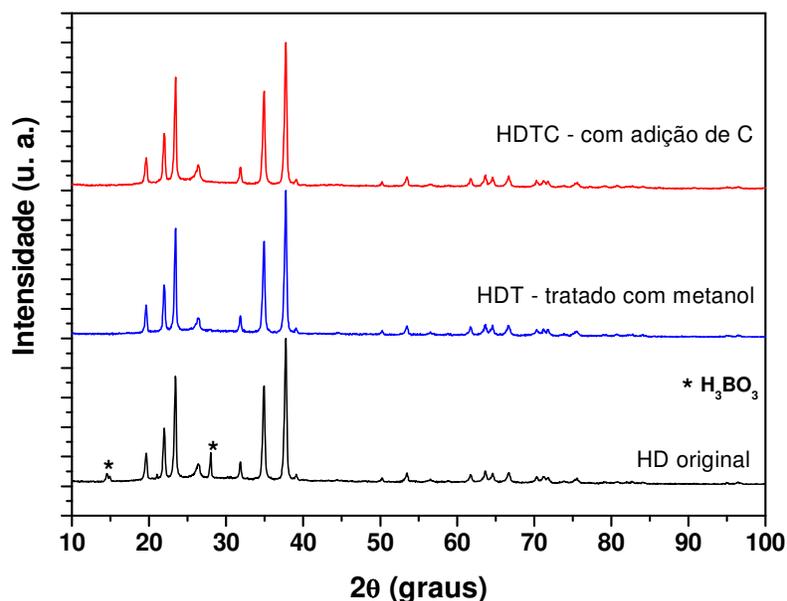


Figura 12: Difratomogramas comparativos para o carbeto de boro tipo HD.

A adição de carbono amorfo, 3,5% em peso, como auxiliar de sinterização para melhor densificação do carbeto de boro, foi realizada logo após o processo de remoção de H_3BO_3 . Na tentativa de obter boa homogeneização e desaglomeração da mistura de partida, esta foi agitada em moinho de alta energia do tipo planetário(Rescht - PM 100) por 30 minutos com velocidade de 100 rpm. Foi utilizado um recipiente de carbeto de tungstênio de 125 ml (volume nominal) e 3 esferas de 10 mm de diâmetro, também deste material. A relação utilizada entre a massa de material e a massa de esferas foi de 1,23 (18,63g /15,10g). Para identificar possíveis mudanças na composição de fases, novos padrões de difração foram obtidos (figuras 11 e 12) que apenas indicaram o aumento da contribuição amorfa para o *background*.

A adição dos ligantes orgânicos e agentes molhadores foi realizada em banho de areia a 250°C, seguida de desaglomeração a frio em almofariz de ágata, e de passagem por peneira, a fim de obter aglomerados com tamanho máximo de 500 μm . Primeiramente, foi testada a usinabilidade dos corpos a verde cilíndricos (15,4 mm de diâmetro e 26 mm de altura), previamente conformados por compressão uniaxial a frio com pressão de compactação de 9,81 MPa (100 kgf/cm^2) em matriz apropriada. Os

cilindros foram torneados na forma de bicos de jateamento, e foi tomado como critério de usinabilidade a qualidade das superfícies produzidas com o uso de ferramentas de aço rápido. Foi obtida uma condição de mistura de partida que permitiu a obtenção de corpos a verde usinados, com bom acabamento e livres de trincas.

Posteriormente, corpos de prova na forma de discos (15,4 mm de diâmetro e altura entre 3 e 7 mm) foram produzidos por compressão uniaxial a frio, nas utilizando as mesmas condições de conformação.) Esses discos foram usados para investigar o efeito de diferentes parâmetros de sinterização à pressão ambiente sobre as propriedades dos sinterizados.

Quando necessária, a extração, por capilaridade, dos ligantes orgânicos e agentes molhadores foi realizada em uma etapa de pré-sinterização ao ar em leito poroso de Al_2O_3 (A1000 SG) com rampa de tratamento térmico a 250°C com tempo de queima nessa temperatura de 10 horas, mas com tempo total de tratamento de 72 horas. Essa rampa foi escolhida de acordo com a temperatura de fusão dos ligantes, sendo realizados patamares de queima e taxas de aquecimento que viabilizassem a completa remoção dos ligantes orgânicos.

As amostras foram sinterizadas à pressão ambiente em atmosfera inerte variando a temperatura máxima de sinterização (2150°C , 2200°C e 2250°C por 120 minutos) e a taxa de aquecimento ($25^\circ\text{C}/\text{min}$ ou $30^\circ\text{C}/\text{min}$), como descrito na seção 3.3. Uma possível alteração na estequiometria do carbetto de boro após o processo de sinterização foi investigada por difração de raios X (seção 4.2.5).

A conformação das amostras para os estudos de sinterização em altas pressões foi feita a partir do pó de B_4C , do tipo HD ou HS, apenas tratado com metanol e também, além disso, com a adição de auxiliar de sinterização (carbono amorfo) de maneira similar ao feito para as amostras sinterizadas à pressão ambiente. Amostras cilíndricas foram obtidas por compressão uniaxial a frio, com pressão de compactação de 1,37 MPa ($14 \text{ kgf}/\text{cm}^2$) em matriz apropriada, produzindo-se corpos a verde com dimensões de 3 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura. Estes foram sinterizados à pressão de 4 GPa e temperatura máxima de 1000°C , 1500°C e 1700°C por 10 minutos como descrito na seção 3.4.

3.3 SINTERIZAÇÃO À PRESSÃO AMBIENTE

A sinterização das amostras foi realizada em um forno com elemento aquecedor de grafite de densidade e pureza elevadas (Thermal Technology Inc.- High Temperature Experts), que pode atingir temperaturas da ordem de 2650°C com atmosfera controlada.

Esse equipamento permite ainda que o aquecimento seja realizado em atmosfera inerte ou redutora com pressões da ordem de até 103 kPa. Nesse trabalho, os tratamentos térmicos foram realizados sob um fluxo de 0,8 l/min de Argônio à pressão ambiente.

O aquecimento da amostra é feito por irradiação e a temperatura é medida por um pirômetro óptico da marca Raytek modelo Rayshtcf2-B4L. A amostra é carregada no interior de um cadinho de grafite.

A uniformidade da temperatura a 1750°C é de $\pm 3^\circ\text{C}$, sendo que acima de 2000°C é ainda mais homogênea, devido ao alto fluxo de radiação térmica. Durante o aquecimento, o exterior do forno não deve ultrapassar a temperatura de 65°C a fim de manter sua integridade. Para isso, usa-se um sistema de refrigeração em que há um fluxo constante de água fria (20°C) circulando pelo forno.

A rampa de aquecimento é programável através de um controlador de potência Eurotherm. O aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura máxima (2650°C) pode ser feito em menos de 30 minutos, dependendo da eficiência do sistema de refrigeração e do medidor de temperatura, no caso, do pirômetro ótico.

Para verificar a confiabilidade do fator de correção de temperatura indicada pelo fabricante, foram feitas calibrações de temperatura usando um pirômetro de duas cores independente do usado no equipamento, a fim de correlacionar a temperatura do forno medida pelo pirômetro óptico com a temperatura selecionada no controlador de potência. Adicionalmente, a correção da leitura da temperatura foi avaliada usando o ponto de fusão de uma amostra de platina de alta pureza. Foram realizados dois aquecimentos, um 50°C abaixo e outro 50°C acima da temperatura de fusão da platina, obtendo-se a fusão da amostra somente no segundo caso. A figura 13 mostra a curva de correção de temperatura obtida e utilizada para a sinterização das amostras à pressão ambiente.

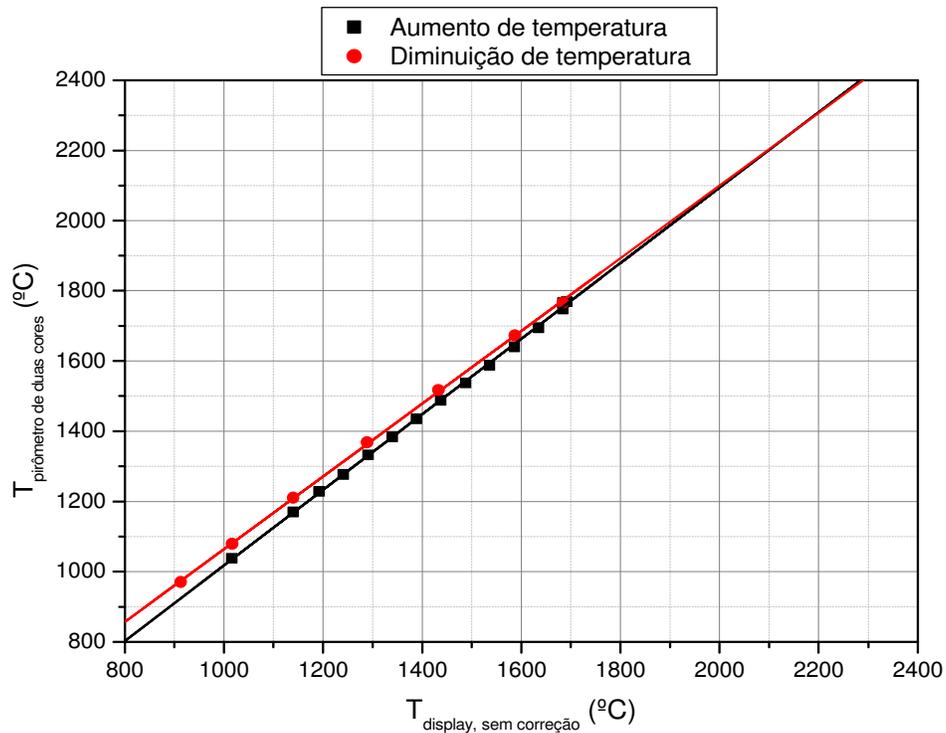


Figura 13: Curva de calibração de temperatura obtida pelo ponto de fusão da Platina.

As condições empregadas para sinterização das peças usinadas na forma de bicos de jateamento são apresentadas na tabela III. Na sinterização dos corpos de prova na forma de discos, foram investigadas temperaturas de sinterização de 2150°C, 2200°C e 2250°C, e taxas de aquecimento de 25°C/min e 30°C/min. Essas condições, juntamente com as composições utilizadas, são especificadas na tabela IV.

A nomenclatura usada na identificação das amostras segue a seguinte lógica: a primeira letra indica a granulometria do pó de carbeto de boro (S = pó mais grosso e D = pó mais fino), T indica tratamento prévio para remoção de ácido bórico, C indica adição de carbono e L indica adição de ligantes orgânicos. O valor numérico indica a temperatura de sinterização e A ou B indicam a taxa de aquecimento utilizada (25°C/min ou 30°C/min, respectivamente). Quando um U é acrescentado ao final do nome significa que a dispersão do carbono foi realizada em ultrassom.

Tabela III: Composição e condições de sinterização à pressão ambiente de bicos de jateamento.

<i>Amostra</i>	<i>Pó de partida</i>	<i>Tratamento com metanol</i>	<i>Carbono</i>	<i>Ligantes</i>	<i>Temperatura máxima (°C)</i>	<i>Taxa de aquecimento (°C/min)</i>
SCL2200AB	HS	Não	Sim	Sim	2200	25

Tabela IV: Composição e condições de sinterização à pressão ambiente para amostras cilíndricas (D = 15,4 mm).

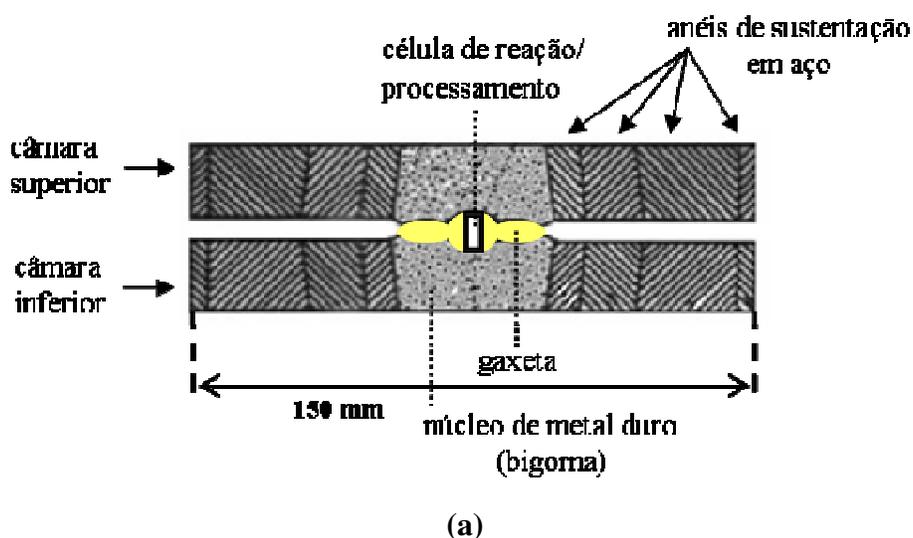
<i>Amostra</i>	<i>Pó de partida</i>	<i>Tratamento com metanol</i>	<i>Carbono</i>	<i>Ligantes</i>	<i>Temperatura máxima (°C)</i>	<i>Taxa de aquecimento (°C/min)</i>
SCL2150A	HS	Não	Sim	Sim	2150	25
SCL2200A	HS	Não	Sim	Sim	2200	25
SCL2250A	HS	Não	Sim	Sim	2250	25
SCL2200B	HS	Não	Sim	Sim	2200	30
SCL2260B	HS	Não	Sim	Sim	2260	30
STCL2200B	HS	Sim	Sim	Sim	2200	30
STCL2250B	HS	Sim	Sim	Sim	2250	30
STCL2250BU*	HS	Sim	Sim	Sim	2250	30
STC2200B	HS	Sim	Sim	Não	2200	30
STC2250B	HS	Sim	Sim	Não	2250	30
SC2200B	HS	Não	Sim	Não	2200	30
S2200B	HS	Não	Não	Não	2200	30
DCL2150A	HD	Não	Sim	Sim	2150	25
DCL2200A	HD	Não	Sim	Sim	2200	25
DCL2250A	HD	Não	Sim	Sim	2250	25
DCL2200B	HD	Não	Sim	Sim	2200	30
DCL2260B	HD	Não	Sim	Sim	2260	30
DTCL2200B	HD	Sim	Sim	Sim	2200	30

DTCL2250B	HD	Sim	Sim	Sim	2250	30
DTCL2250BU*	HD	Sim	Sim	Sim	2250	30
DC2200B	HD	Não	Sim	Não	2200	30
D2200B	HD	Não	Não	Não	2200	30

* U: indica dispersão em ultrassom.

3.4 SINTERIZAÇÃO SOB PRESSÕES ULTRA-ELEVADAS

Os processamentos para sinterização em altas pressões foram realizados usando câmaras do tipo toroidal, que podem atingir pressões da ordem de ~ 8 GPa. Essas câmaras são compostas de duas metades simétricas, cujas “bigornas” de metal duro (WC sinterizado com Co) apresentam um perfil que é a combinação de uma calota esférica central circundada por um semi-toróide. Esse perfil permite um aumento do volume de material a ser processado, quando comparado com câmaras similares que usam bigornas planas, como as Bigornas de Bridgman, descrita na seção 2.5.1. ^[43] Na figura 14, a seguir, são apresentados um diagrama esquemático dos principais detalhes construtivos desse tipo de sistema (figura 14(a)) e uma foto da câmara utilizada (figura 14(b)), aberta após um processamento.





(b)

Figura 14: Câmara toroidal utilizada (a) esquema da montagem e (b) imagem após processamento.

Entre as duas metades simétricas da câmara, é colocado um componente fundamental nesse tipo de sistema, que normalmente recebe o nome genérico de gaxeta. A gaxeta, juntamente com a célula de reação (figura 15), que é construída com peças de diversos materiais, possui funções múltiplas, atuando como selo mecânico, sustentação lateral dos pistões de metal duro, meio transmissor de pressão e isolante térmico. A geometria utilizada propicia uma considerável sustentação e distribuição da pressão no interior da câmara, tornando possível obter-se pressões de até cerca de 10 GPa. ^[43]

As gaxetas desempenham um papel muito importante durante os processamentos e, portanto, a sua fabricação requer cuidados especiais. Em particular, as gaxetas utilizadas neste trabalho foram fabricadas a partir de pó de carbonato de cálcio (CaCO_3) misturado com 15% de alumina (Al_2O_3). Além disso, adicionam-se 20% de ligante álcool polivinílico (PVA – Airvol 540), em relação ao peso destes materiais, na forma de solução aquosa com concentração de 10%.

Após um processo de secagem em temperatura de até 60°C , a fim de atingir umidade controlada de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução, o pó é moído e peneirado. Pesa-se uma quantidade de material que permita compactar uma gaxeta com 9,8 mm de altura na parte central, utilizando uma matriz apropriada e pressões de compactação da ordem de 0,2 GPa. Posteriormente, as gaxetas são secas a 100°C por uma hora em uma estufa.

No interior da gaxeta é montada a célula de reação/processamento (figura 15). A configuração desta célula permite o isolamento do material do meio externo, a

transmissão de pressão de forma quase-isostática para a amostra, além do aquecimento pela passagem de corrente elétrica através de um elemento resistivo de grafite.

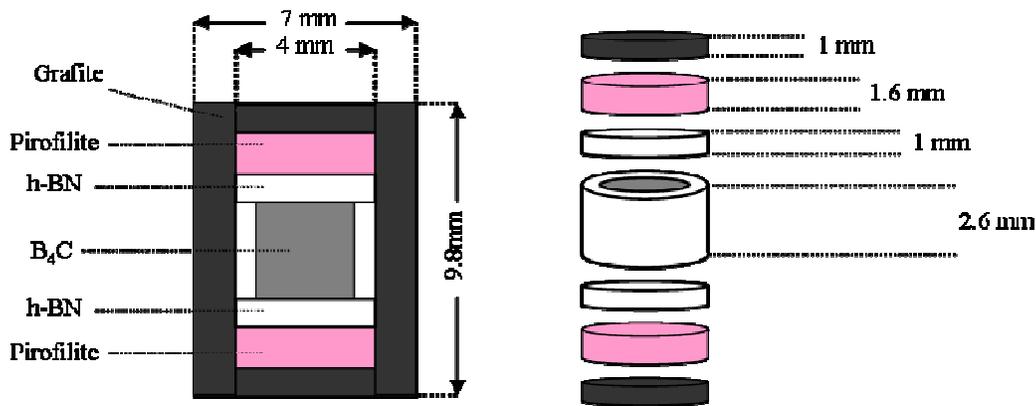


Figura 15: Desenho em corte e vista expandida da configuração da célula de reação/processamento.

A célula de reação é formada por um cilindro oco (elemento aquecedor) com suas bases circulares separadas, feitos de grafite. Na parte interna do cilindro e em contato com as bases de grafite, encontram-se dois discos de pirofilite. Entre os discos de pirofilite, dentro do cilindro de grafite, coloca-se um cilindro oco de nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres. No interior deste é colocada a amostra a ser processada.

A pirofilite tem uma dureza razoável quando queimada a 1000°C, e melhora a eficiência na geração de altas pressões, diminuindo a variação total do volume do conjunto. Além disso, aumenta o isolamento térmico melhorando a eficiência de aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre o material confinado dentro do h-BN.

O h-BN é um sólido macio com alta inércia química e boa condutividade térmica, o que evita a contaminação da amostra e permite uma distribuição homogênea de temperatura e pressão sobre a mesma.

Para o processamento das amostras foi utilizada uma prensa hidráulica, de alta rigidez e estabilidade, com capacidade de atingir 400 tonf. A força aplicada pela prensa, que é proporcional à pressão de óleo, é obtida a partir do sinal de um transdutor tipo LVDT (Linear Variable Differential Transformer - sensores de deslocamento linear)

acoplado ao sistema hidráulico. A pressão de óleo também é monitorada diretamente através de um manômetro, por razões de segurança.

O sistema de acionamento da prensa permite o controle da força aplicada, tornando possível ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, além de mantê-la constante sobre a câmara durante o tempo necessário ao processamento.

O sistema de aquecimento é controlado por um transformador (tipo Variac), com seu secundário acoplado ao primário de um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário do transformador de potência, controlada pelo Variac, é a corrente elétrica que circula pelo forno de grafite através de uma conexão feita pelos pistões da prensa (figura 16).

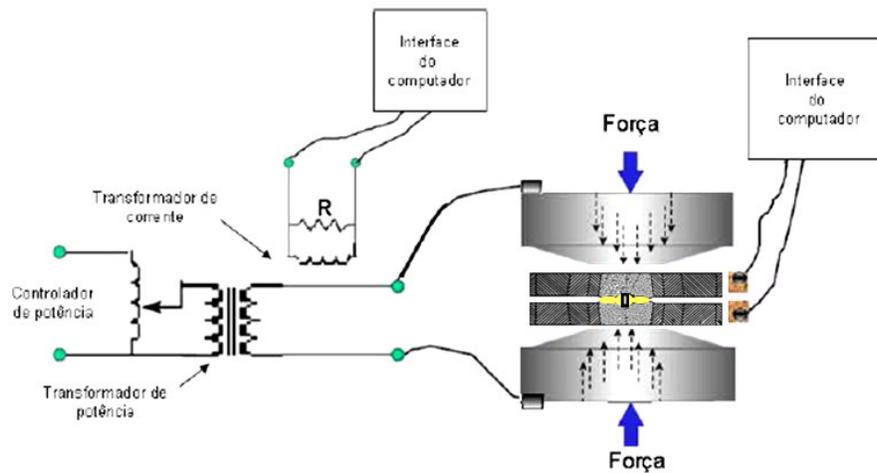


Figura 16: Diagrama elétrico do sistema de aquecimento. ^[99]

Os valores de voltagem e corrente registradas no secundário do transformador de potência são usados para calcular a potência elétrica necessária para o aquecimento, sendo possível atingir temperaturas da ordem de 2000°C.

É mantido um fluxo de ar comprimido permanente entre a câmara e os pistões da prensa durante o processo de aquecimento, a fim de minimizar o aquecimento dos pistões da prensa.

A pressão a qual a amostra está submetida não pode ser obtida diretamente de razão simples entre força e área, em função da geometria complexa de aplicação de força que é usada. Em função disso, é feita uma calibração de pressão com materiais apropriados, buscando estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão

gerada no interior da câmara, a fim de que esta possa ser usada em processamentos posteriores.

Os materiais usados como calibrantes apresentam transições de fase em pressões bem conhecidas, que causam mudanças bruscas em suas resistividades elétricas. Neste trabalho foi utilizado o itérbio, que apresenta uma transição de fase em 4 GPa. ^[99]

Para os experimentos de calibração de pressão, a principal alteração na configuração, em relação à usada para os processamentos, é um corte do cilindro de grafite em duas metades, que servirão de eletrodos para a medida elétrica. (figura 17) Como o calibrante é um condutor elétrico, é conectado a dois terminais de cobre que ficam em contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite. Este sistema de medida é isolado por um disco de cartolina que é posto sobre a amostra. Um cuidado particular deve ser tomado com o calibrante, a fim de que este tenha o comprimento necessário para que fique posicionado somente sobre a amostra. Assim, a transição é observada somente quando a amostra está sob a pressão de transição e garante-se que não existem gradientes de pressão significativos sobre o calibrante.

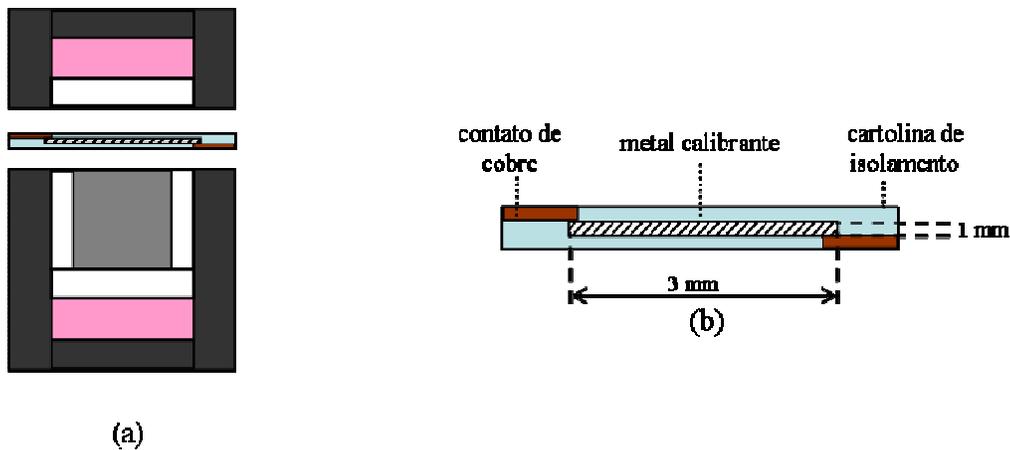


Figura 17: (a) Montagem para a calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante.

Durante o experimento de calibração, passa-se uma corrente elétrica constante através do calibrante gerando uma tensão V_1 , que varia com a mudança da sua resistência elétrica, sendo esta, o indicador da força que deve ser aplicada para induzir a transição de fase (figura 18).

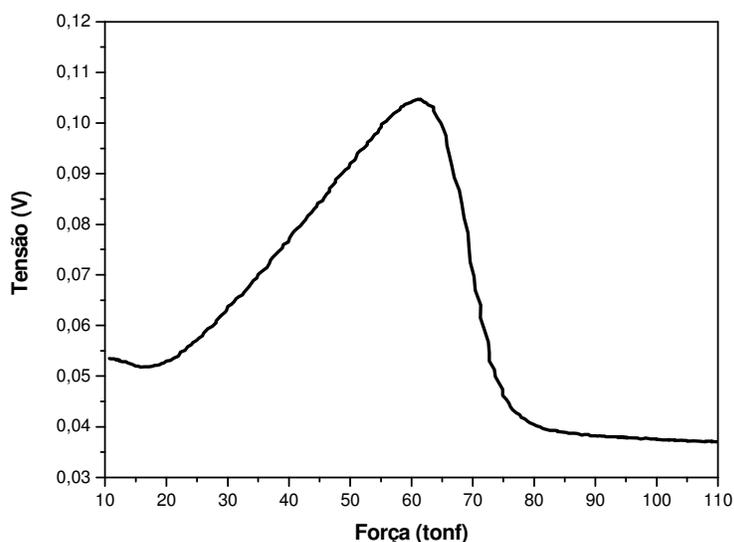


Figura 18: Curva de variação da tensão em função da força aplicada usando itérbio como calibrante, para amostra de carbetos de boro.

Após a calibração de pressão, usando o mesmo tipo de célula de reação, com uma amostra de carbetos de boro e uma gaxeta do mesmo lote a ser utilizado nos processamentos posteriores, é feita a calibração de temperatura para esse mesmo conjunto. Para isso, usa-se um termopar de Pt-PtRh 13% inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-célula de reação, confinado em um tubo de alumina que faz seu isolamento elétrico, tomando cuidado para que a junção do termopar fique bem no centro da amostra (figura 19).

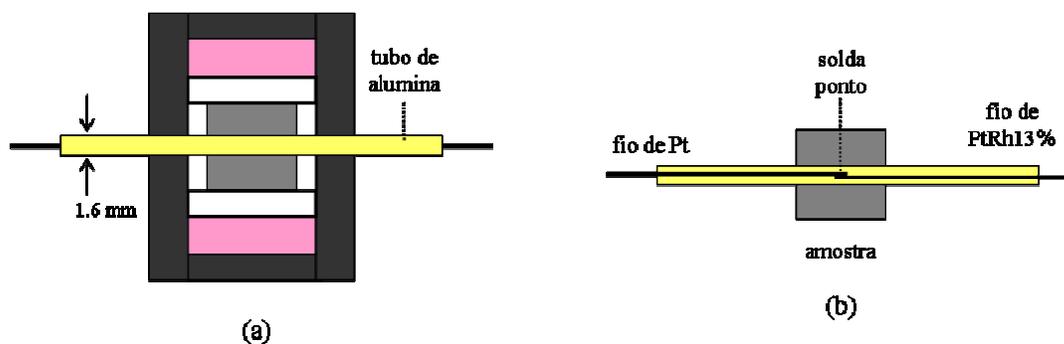


Figura 19: (a) Montagem para a calibração de temperatura e (b) detalhe do posicionamento do termopar.

Após submeter o conjunto à pressão desejada, aumenta-se sistematicamente a potência elétrica para o aquecimento, estabelecendo uma correlação entre esta e a temperatura no interior da amostra, onde fica a junção de medida do termopar, através da leitura da tensão gerada pelo mesmo (figura 20).

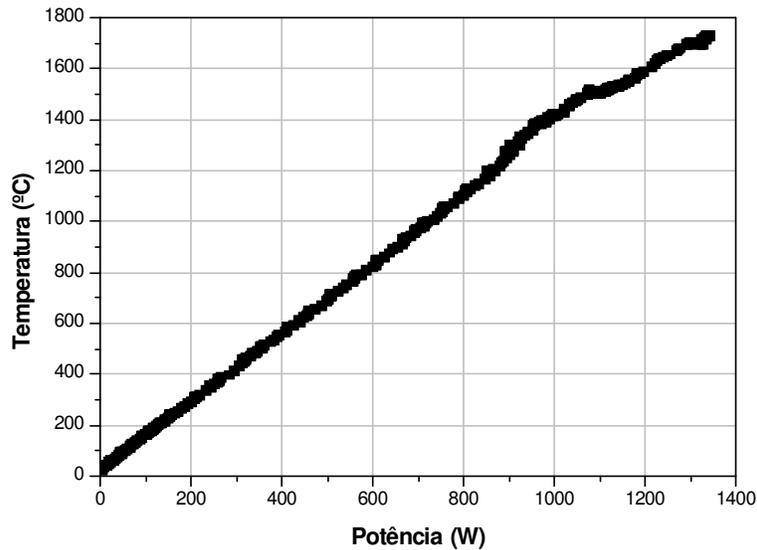


Figura 20: Curva de calibração de temperatura para o carbeto de boro à pressão de 4 GPa.

As calibrações de pressão e temperatura são particulares para cada geometria de configuração, par de câmaras, lote de gaxetas e amostra utilizados.

Após a obtenção das curvas de calibração de pressão e de temperatura, as amostras são processadas controlando somente a força e a potência elétrica aplicadas durante o tempo de processamento desejado.

Neste trabalho, foi investigada a sinterização sob uma pressão de 4 GPa e temperaturas de 1000°C, 1500°C e 1700°C por 10 minutos. A composição das amostras e as condições de processamento são especificadas na tabela V, sendo que a nomenclatura segue a mesma lógica das amostras produzidas à pressão ambiente. A primeira letra indica a granulometria do pó (S = pó mais grosso e D = pó mais fino), T indica tratamento prévio para remoção de ácido bórico, C indica adição de carbono. Os dois primeiros números, após as letras, simbolizam a temperatura máxima de sinterização, os

próximos dois números indicam o tempo de processamento, e o último indica a pressão utilizada.

Tabela V: Composição das amostras e condições de sinterização sob pressões ultra-elevadas.

<i>Amostra</i>	<i>Pó de partida</i>	<i>Tratamento com metanol</i>	<i>Carbono</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Intervalo de Tempo (minutos)</i>	<i>Pressão (GPa)</i>
ST10104	HS	Sim	Não	1000	10	4
ST15104	HS	Sim	Não	1500	10	4
ST17104	HS	Sim	Não	1700	10	4
STC10104	HS	Sim	Sim	1000	10	4
STC15104	HS	Sim	Sim	1500	10	4
STC17104	HS	Sim	Sim	1700	10	4
DT10104	HD	Sim	Não	1000	10	4
DT15104	HD	Sim	Não	1500	10	4
DT17104	HD	Sim	Não	1700	10	4
DTC10104	HD	Sim	Sim	1000	10	4
DTC15104	HD	Sim	Sim	1500	10	4
DTC17104	HD	Sim	Sim	1700	10	4

3.5 MEDIDAS DE MASSA ESPECÍFICA

As medidas de massa específica para as amostras sinterizadas à pressão ambiente foram obtidas utilizando-se o método de Arquimedes, com o uso de uma balança analítica com precisão de 10^{-4} gramas. Para tanto, após a medida da massa das amostras secas, estas foram fervidas em água deionizada por 5 horas e deixadas na água por 24 horas. Posteriormente, foram medidas a massa úmida e a massa das amostras imersas em água deionizada, com temperatura conhecida. A massa específica aparente das amostras foi obtida pela seguinte expressão:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{seca}}{(m_{úmida} - m_{imersa})} \times \rho_{água}$$

Enquanto, para a massa específica real foi usada a seguinte expressão:

$$\rho_{real} = \frac{m_{seca}}{(m_{seca} - m_{imersa})} \times \rho_{água}$$

Esse método não foi usado para as medidas de massa específica das amostras processadas sob pressão ultra-elevada, pois é inadequado para amostras muito pequenas e de massa reduzida (o carbeto de boro tem baixa densidade), devido à dificuldade de compensação das incertezas geradas pelas diferenças entre o volume de líquido e o da amostra, além da tensão superficial do líquido.

Para encontrar os valores de incerteza das medidas de massa específica, utilizou-se o desvio padrão associado à distribuição dos valores de 5 medidas da massa seca, de 5 medidas da massa úmida e de 10 medidas da massa imersa do sinterizado.

A partir dos valores medidos, além da massa específica real e aparente, também foram calculados o percentual da porosidade aberta e de água absorvida, usando as seguintes expressões:

Para a porosidade aberta:

$$P_{aberta} (\%) = \frac{(m_{úmida} - m_{seca})}{(m_{úmida} - m_{imersa})} \times 100$$

Para a absorção de água:

$$Abs._{água} (\%) = \frac{(m_{úmida} - m_{seca})}{m_{seca}} \times 100$$

3.6 MEDIDAS DE MICRODUREZA

As medidas de microdureza Vickers foram feitas usando um microdurômetro Shimadzu, tipo M, selecionando um intervalo de 15 s de repouso da ponteira sobre a amostra. A ponteira Vickers é uma pirâmide de base quadrada, construída em um monocristal de diamante, que possui um ângulo de 136° entre as faces opostas. Isso faz com que, para uma medida realizada com uma carga 'P', que tenha deixado uma impressão com uma diagonal média 'd', a dureza Vickers 'HV' medida em GPa seja dada por:

$$HV = 2 \sin\left(\frac{136}{2}\right) \frac{P}{d^2} \approx 1,854 \frac{P}{d^2}$$

Neste trabalho, a carga usada foi 9,8 N (1kgf) aplicada por 15 segundos. Foram feitas 10 impressões em cada amostra, distribuídas ao longo do seu diâmetro. As medidas dos comprimentos das diagonais das impressões de dureza foram feitas utilizando-se microscopia ótica.

3.7 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO

As medidas de resistência ao desgaste abrasivo foram feitas utilizando o método de microabrasão esférica (*ball cratering*), com esfera livre. Para isso, foi utilizado um equipamento comercial (Calowear Tester – CSEM), no qual uma cratera de erosão é criada na amostra por uma esfera girante de aço inox, sobre a qual é gotejada uma suspensão abrasiva de Carbeto de Silício (SiC) com tamanho médio de grão de $3,5 \mu\text{m}$ (figura 21). Essa suspensão abrasiva, com concentração de $0,75 \text{ g/cm}^3$, goteja continuamente sobre a esfera girante desgastando a amostra de uma maneira controlada e, portanto, assegurando resultados reprodutíveis. Desde que seja respeitada a relação entre as durezas da amostra, do abrasivo e da esfera, para que o desgaste ocorra preferencialmente na amostra. ^[101]

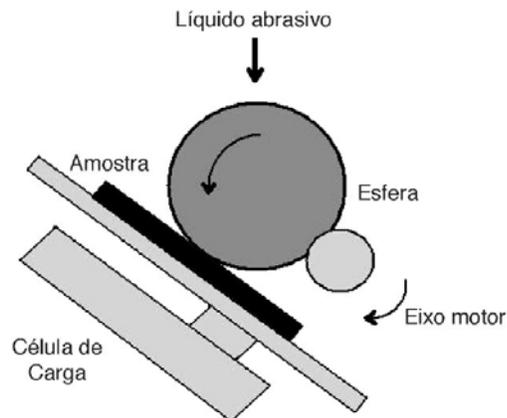


Figura 21: Esquema do ensaio de microabrasão esférica.

O equipamento permite o controle da velocidade de giro da esfera, da taxa de gotejamento e registra o número de voltas da esfera, bem como a componente do peso da esfera normal à superfície da amostra, através de uma célula de carga localizada sob a amostra.

Vários parâmetros podem afetar os resultados encontrados através deste método, dentre eles: a força normal aplicada, a velocidade de rotação da esfera, a distância percorrida pela esfera sobre a amostra, o tipo e o tamanho de partícula do abrasivo, a concentração da suspensão abrasiva, as condições da superfície e o material da esfera e da amostra, além do ângulo entre o plano da amostra e o plano horizontal (faixa ideal de 60-75°).^{[100][102]}

Tipicamente os abrasivos utilizados neste tipo de ensaio têm partículas menores do que 5 µm e o diâmetro da esfera é de até 25 mm. Quanto menor o tamanho do abrasivo melhor será a definição da cratera feita, sendo que o tamanho da mesma é afetado diretamente pela concentração do abrasivo. O líquido usado para produzir a suspensão abrasiva não deve reagir quimicamente com a amostra nem corroê-la, sendo normalmente, utilizado água.

A força normal máxima aplicada é relativamente pequena, da ordem de 0,15 a 0,35 N, sendo recomendável o uso de 0,25 N.^[103] Esta é determinada pelo peso da esfera e pela inclinação da célula de carga. Quando a força normal aplicada supera um valor crítico, a suspensão abrasiva não chega ao centro de contato entre a amostra e a esfera, o que produz uma cratera irregular, pois haverá menos desgaste na região central da cratera.^[7] O uso de forças normais abaixo do valor recomendado, por sua vez, pode fazer com que a esfera patine sobre a superfície da amostra.

A medida do coeficiente de desgaste abrasivo, nesse tipo de ensaio, baseia-se no princípio de Archard, que relaciona o coeficiente de desgaste (K) ao volume de material removido ou arrancado (V), normalizado pela força aplicada (F_N) e a distância percorrida pela esfera sobre a amostra (L).

$$K = \frac{V}{F_N L}$$

Assumindo que a cratera desgastada tenha a geometria de uma calota esférica ideal com o mesmo raio da esfera, o volume de material removido pode ser calculado por:

$$V = \frac{\pi b^4}{32d}$$

Onde “b” é o diâmetro da cratera que é considerado ser muito menor que o diâmetro da esfera (d). Então, o coeficiente de desgaste pode ser obtido por:

$$K = \left(\frac{\pi b^4}{32d} \right) \frac{1}{F_N L}$$

Em termos práticos, o coeficiente de desgaste abrasivo K é obtido da inclinação de uma reta que é ajustada aos pontos em um gráfico que expressa a dependência, em relação à distância percorrida pela esfera, do volume de material arrancado dividido pela força normal aplicada sobre a superfície da amostra. ^[7]

Nesse trabalho, foi utilizado o sistema de microscopia óptica, descrito na seção 3.8, para determinar o tamanho de crateras produzidas com uma esfera de 25,4 mm de diâmetro. O ângulo de inclinação da amostra foi ajustado de forma que a componente do peso da esfera, normal à sua superfície, fosse de ~ 0,25 N com uma incerteza de ± 0,005 N.

As amostras foram preparadas por embutimento em resina poliéster cristal, seguido de polimento com pastas diamantadas de várias granulometrias (de 40 µm até 1 µm) em uma Politriz Minimet 1000.

3.8 ANÁLISE POR MICROSCOPIA

A microscopia óptica das amostras foi realizada com um microscópio Carl Zeiss (AXI-OTECH 25HD) com ampliação de até 1000 vezes e recurso de contraste por campo escuro e interferometria diferencial (Nomarski). O microscópio possui uma câmara de vídeo ligada a um sistema de aquisição de imagens, que foi previamente calibrado usando um retículo padrão. Isso permitiu o seu uso para medidas do tamanho dos diâmetros das crateras, produzidas nos ensaios de resistência ao desgaste, e das diagonais das impressões das medidas de microdureza.

A microscopia eletrônica de varredura das amostras que foi utilizada, principalmente, para observar a microestrutura dos sinterizados produzidos, foi realizada num microscópio JEOL JSM 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Foram feitas imagens com aumento de 500 e de 2000 X para cada amostra, sem que estas tenham sofrido nenhum procedimento para revelação do contorno de grãos.

3.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O uso da técnica de difração de raios X para a análise da composição de fase em materiais policristalinos é bem consolidado e seus fundamentos são discutidos em diversos textos clássicos na literatura. ^{[104] [105]}

No presente trabalho, para as medidas de difração de raios X, utilizou-se um Difrátômetro Siemens, Kristalloflex D500, operado com um tubo de cobre ($\lambda \approx 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite no feixe secundário. Os padrões de difração foram obtidos numa faixa angular (2θ) de 5° - 10° a 100° com um tamanho de passo de $0,05^\circ$. A identificação das fases presentes foi realizada com o uso do *software Crystallographica Search-Match*, (Version 3, 0, 1, 1 with RDB support, Copyright © 1996-2008 Oxford Cryosystem).

3.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Essa técnica de análise é utilizada para observar os modos vibracionais de um material, sobre o qual incide um feixe de luz monocromática de um laser. Essa luz sofre espalhamento após interagir com o material, podendo apresentar frequências maiores ou menores do que a original. O espectro Raman é resultado da diferença de frequência entre a radiação incidente e a radiação espalhada. As linhas apresentadas no espectro Raman são originadas dos modos normais de vibração característicos para cada material. Maiores detalhes a respeito desta técnica podem ser encontrados na literatura. ^[106]

No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar localmente a composição de fases dos sinterizados de carbetos de boro. Os espectros foram obtidos em uma microsonda Raman, construída no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS, composta de um laser de He-Ne 10 mW ($\lambda=632,8 \text{ nm}$) como fonte de excitação e um microscópio Olympus para focalizar o feixe de laser sobre uma região da amostra da ordem de alguns micrômetros e coletar a radiação retroespalhada. Essa radiação, após passar por um filtro tipo ‘Super-notch Plus’ para eliminar a linha de excitação do laser, é analisada com o uso de um monocromador

Jobin Ivon HR 320. O detector acoplado na saída desse monocromador é do tipo CCD (*Charged Coupled Device*) de 1024 canais, refrigerado a nitrogênio líquido.

4. RESULTADOS

Como já referido, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a sinterização do carbeto de boro à pressão ambiente e sob pressões ultra-elevadas. Isso foi feito partindo de dois tipos de pós, com diferentes granulometrias, um mais fino do tipo HD ($\leq 1 \mu\text{m}$) e outro mais grosseiro do tipo HS ($\leq 3 \mu\text{m}$). Os compactos produzidos foram caracterizados por medidas de massa específica, microdureza, resistência ao desgaste abrasivo, e analisados por difração de raios X, por espectroscopia Raman, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Investigou-se, fundamentalmente, o efeito de diferentes condições de processamento sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas desses compactos.

4.1 PRODUÇÃO DE PEÇAS COM FORMATO COMPLEXO

A primeira etapa deste trabalho envolveu um longo tempo de desenvolvimento e otimização da composição e do procedimento de preparação de uma mistura de partida, que permitisse a conformação de peças de carbeto de boro com formato complexo por usinagem do corpo a verde.

Foram produzidos corpos de prova, utilizando pó de partida do tipo HS (mais grosso) ao qual foram adicionados carbono amorfo, como auxiliar de sinterização, e ligantes orgânicos, como auxiliares de conformação. Essa mistura de partida foi conformada, por compressão uniaxial a frio, em peças com formato cilíndrico, resultando corpos a verde bastante homogêneos. Posteriormente, esses corpos foram usinados em torno mecânico, com ferramentas de aço rápido a seco.

As características de plasticidade dos corpos a verde produzidos permitiram a produção de peças no formato de bicos de jateamento livres de trincas e, visualmente, com bom acabamento. Essas peças foram sinterizadas em forno resistivo à pressão ambiente, à 2200°C por 120 minutos com taxa de aquecimento de 25°C/min, com fluxo de Argônio (condições típicas referidas na literatura). A figura 22 apresenta imagens dos bicos de jateamento produzidos seguindo este procedimento. Essas peças sinterizadas

foram caracterizadas por medidas de massa específica (Tabela VI) pelo método de Arquimedes, como descrito na seção 3.5.



Figura 22: Sinterizados na forma de bicos de jateamento (SCL2200AB).

Os resultados obtidos abrem a possibilidade de produção de peças de carbeto de boro com perfil mais complexo com boas propriedades mecânicas. Essas propriedades podem ser otimizadas pela escolha de melhores condições de composição da mistura de partida e pelo aperfeiçoamento do processo de sinterização. Para realizar uma investigação sistemática da influência desses fatores, foram produzidos corpos de prova com formato mais simples (discos). A seguir, são apresentados, inicialmente, os resultados obtidos a partir da caracterização desses compactos de geometria simples produzidos por sinterização à pressão ambiente. Após, são apresentados os resultados dos compactos produzidos por sinterização sob pressões ultra-elevadas.

Tabela VI: Massas específicas dos sinterizados na forma de bicos de jateamento.

<i>Amostra</i>	<i>Massa específica real (g/cm³)</i>	<i>Massa específica aparente (g/cm³)</i>	<i>Porosidade aberta (%)</i>	<i>Absorção de água (%)</i>
SCL2200AB#1	2,1698 ± 0,0001	2,0424 ± 0,0001	5,9	2,9
SCL2200AB#2	2,2917 ± 0,0002	2,0742 ± 0,0002	9,5	4,6
SCL2200AB#3	2,20697 ± 0,0004	2,0436 ± 0,0003	7,4	3,6

4.2 SINTERIZADOS À PRESSÃO AMBIENTE

4.2.1 Massa Específica

A massa específica dos compactos de geometria simples produzidos à pressão ambiente também foi obtida pelo método de Arquimedes, como descrito na seção 3.5. O valor de massa específica teórica para o carbetto de boro é dependente do conteúdo de carbono (tabela I da seção 2.1.2), sendo considerado para referência neste trabalho o valor de $2,52 \text{ g/cm}^3$. Também foi medida a massa específica de uma peça comercial de carbetto de boro obtendo-se o valor de $2,42 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela VII para as peças cilíndricas produzidas com o pó do tipo HS e na tabela VIII para as peças produzidas com o pó do tipo HD.

Tabela VII: Massas específicas das peças cilíndricas produzidas a partir do pó mais grosso (HS), sinterizadas à pressão ambiente.

<i>Amostra</i>	<i>Massa específica real (g/cm³)</i>	<i>Massa específica aparente (g/cm³)</i>	<i>Porosidade aberta (%)</i>	<i>Absorção de água (%)</i>
SCL2150A	$1,925 \pm 0,002$	$1,792 \pm 0,004$	6,9	3,8
SCL2200A	$2,354 \pm 0,001$	$2,027 \pm 0,0002$	13,9	6,8
SCL2250A	$2,275 \pm 0,003$	$2,140 \pm 0,005$	5,9	2,8
SCL2200B	$2,398 \pm 0,003$	$2,059 \pm 0,004$	14,1	6,8
SCL2260B	$2,375 \pm 0,001$	$2,289 \pm 0,001$	3,6	1,6
STCL2200B	$2,352 \pm 0,002$	$2,091 \pm 0,002$	11,1	5,3
STCL2250B	$2,405 \pm 0,002$	$2,279 \pm 0,001$	5,2	2,3
STCL2250BU	$2,407 \pm 0,001$	$2,215 \pm 0,001$	7,99	3,6
STC2200B	$2,421 \pm 0,001$	$2,227 \pm 0,001$	7,99	3,6
STC2250B	$2,3798 \pm 0,001$	$2,379 \pm 0,001$	< 0,1	< 0,1
SC2200B	$2,385 \pm 0,001$	$2,143 \pm 0,001$	10,1	4,7
S2200B	$2,408 \pm 0,002$	$2,036 \pm 0,002$	15,4	7,6

Tabela VIII: Massas específicas das peças cilíndricas produzidas a partir do pó mais fino (HD), sinterizadas à pressão ambiente.

<i>Amostra</i>	<i>Massa específica real (g/cm³)</i>	<i>Massa específica aparente (g/cm³)</i>	<i>Porosidade aberta (%)</i>	<i>Absorção de água (%)</i>
DCL2150A	2,037 ± 0,003	1,734 ± 0,004	14,9	8,6
DCL2200A	2,147 ± 0,001	1,940 ± 0,002	9,6	4,96
DCL2250A	2,132 ± 0,002	2,093 ± 0,004	1,8	< 0,1
DCL2200B	2,146 ± 0,001	1,996 ± 0,001	7,0	3,5
DCL2260B	2,278 ± 0,001	2,273 ± 0,001	0,2	< 0,1
DTCL2200B	2,205 ± 0,006	2,085 ± 0,007	5,5	2,6
DTCL2250B	2,306 ± 0,003	2,249 ± 0,005	2,5	1,1
DTCL2250BU	2,251 ± 0,004	2,175 ± 0,006	3,4	1,6
DC2200B	2,333 ± 0,001	1,896 ± 0,0002	18,7	9,9
D2200B	2,333 ± 0,001	1,721 ± 0,001	26,2	15,2

4.2.2 Dureza

Para as medidas de microdureza, as amostras foram embutidas em resina e polidas com pasta diamantada de até 1 µm. Em função da altíssima dureza do material, para polimento das amostras foi necessário desenvolver uma sistemática envolvendo diferentes bases de polimento e pastas de uma granulometria inicial de 30 µm até pastas diamantadas com tamanho máximo de 1 µm. O ciclo completo de polimento foi da ordem de 16 horas para cada uma das amostras sinterizadas à pressão ambiente.

As medidas de dureza foram realizadas utilizando uma carga de 9,81 N aplicada por 15 segundos, sendo produzidas 10 impressões distribuídas aleatoriamente ao longo de uma linha diametral, conforme descrição na seção 3.6.

Para cada impressão de dureza foram obtidas duas imagens em diferentes condições de iluminação (campo claro e campo escuro), sendo escolhido, para cada amostra, o conjunto de imagens na condição que apresentava menor incerteza na determinação das diagonais.

A dispersão nos resultados de dureza obtidos é consequência tanto da não homogeneidade das amostras, como da incerteza na medida das diagonais a partir das imagens de cada impressão. Essa última contribuição, avaliada pela ambigüidade na

determinação dos valores das diagonais de uma medida individual, apresenta um valor máximo da ordem de $\pm 0,5$ GPa para a qualidade de impressões obtida (figura 23).

Para estimativa da incerteza resultante da não homogeneidade da amostra, usou-se o desvio padrão dos valores encontrados para as 10 impressões medidas, sendo esta a incerteza largamente dominante.

Os resultados de dureza (em GPa) das peças sinterizadas à pressão ambiente a partir do pó de carbetto de boro tipo HS e do tipo HD são apresentados na tabela IX. Como referência, foi medida a dureza de uma peça comercial, possivelmente produzida pela técnica de prensagem a quente, sendo obtido o valor de $HV = 29,7 \pm 1,5$ GPa. Essa medida também permitiu que qualitativamente fossem comparadas as tenacidades mecânicas das peças produzidas nesse trabalho com a da peça comercial. Como pode ser visto da figura 23, o comprimento típico das trincas geradas a partir dos vértices da impressão de dureza é da mesma ordem para uma amostra produzida a partir do pó mais grosso, após tratamento prévio, com adição de carbono e sem adição de ligantes, sinterizada a 2250°C (STC2250B) e para a peça comercial.

Tabela IX: Dureza dos sinterizados à pressão ambiente.

<i>Amostra</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Incerteza (desvio padrão)</i>	<i>Amostra</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Incerteza (desvio padrão)</i>
SCL2150A	5,2	1,2	DCL2150A	5,4	0,6
SCL2200A	14,0	1,6	DCL2200A	9,5	1,8
SCL2250A	15,8	2,7	DCL2250A	13,6	1,7
SCL2200B	12,2	1,3	DCL2200B	9,6	1,1
SCL2260B	20,7	2,2	DCL2260B	21,1	3,3
STCL2200B	12,1	1,1	DTCL2200B	12,4	1,3
STCL2250B	19,4	1,8	DTCL2250B	17,1	2,2
STCL2250BU	16,2	1,8	DTCL2250BU	15,4	2,8
STC2200B	16,4	3,3			
STC2250B	27,1	2,1			
SC2200B	13,8	4,3	DC2200B	7,96	2,6
S2200B	14,1	1,6	D2200B	5,5	1,7

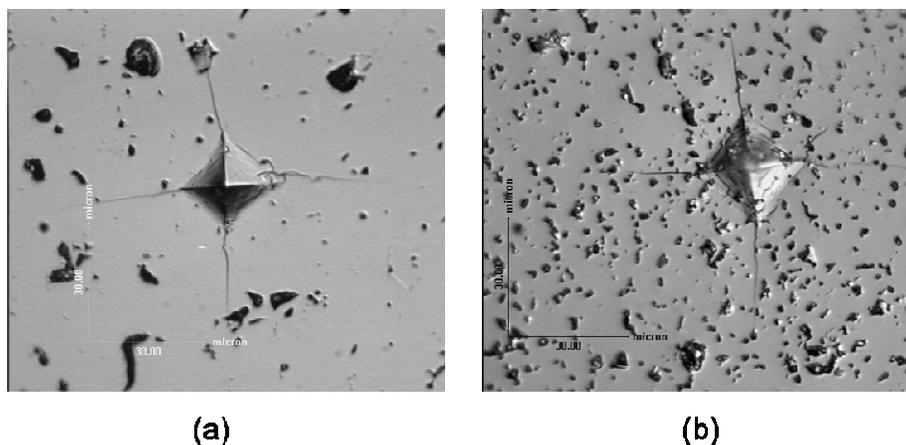


Figura 23: Impressão de dureza em uma peça comercial (a) e na amostra STC2250B (b).

4.2.3 Resistência ao Desgaste Abrasivo

Para as medidas de resistência ao desgaste abrasivo foram feitas 6 crateras em cada amostra, cada uma correspondente a uma diferente distância percorrida pela esfera (de 30 a 110 metros) sobre a superfície. Para cada cratera, levando em consideração a dificuldade de definir claramente a borda, foi definido um valor mínimo e um valor máximo de seu diâmetro. A partir deles foi definido um valor médio e a sua incerteza para o cálculo do volume de material removido. Os valores desses volumes, divididos pela carga normal à superfície, são apresentados, em função das distâncias percorridas pelas esferas, nos gráficos do Anexo I.

A partir do coeficiente angular de retas ajustadas aos pontos experimentais desses gráficos, conforme descrito na seção 3.7, foram obtidos os coeficientes de desgaste abrasivo (K) apresentados na tabela X. Para a peça comercial de carbeto de boro foi obtido o valor de $K = 1,945 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$ com incerteza de $0,05 \times 10^{-14}$.

Tabela X: Coeficientes de desgaste abrasivo.

<i>Amostra</i>	K (m^2/N)	<i>Incerteza</i>	<i>Amostra</i>	K (m^2/N)	<i>Incerteza</i>
SCL2250A	$4,52 \times 10^{-14}$	$0,46 \times 10^{-14}$	DCL2250A	$5,32 \times 10^{-14}$	$0,44 \times 10^{-14}$
SCL2200B	$3,34 \times 10^{-13}$	$0,16 \times 10^{-13}$	DCL2200B	$2,84 \times 10^{-13}$	$0,21 \times 10^{-13}$
SCL2260B	$3,43 \times 10^{-14}$	$0,28 \times 10^{-14}$	DCL2260B	$3,68 \times 10^{-14}$	$0,38 \times 10^{-14}$
STCL2250B	$2,98 \times 10^{-14}$	$0,24 \times 10^{-14}$	DTCL2250B	$3,17 \times 10^{-14}$	$0,20 \times 10^{-14}$
STCL2250BU	$5,74 \times 10^{-14}$	$0,48 \times 10^{-14}$	DTCL2250BU	$5,4 \times 10^{-14}$	$0,15 \times 10^{-14}$

STC2200B	$6,00 \times 10^{-14}$	$0,48 \times 10^{-14}$			
STC2250B	$2,72 \times 10^{-14}$	$0,22 \times 10^{-14}$			
SC2200B	$4,80 \times 10^{-14}$	$0,30 \times 10^{-14}$	DC2200B	$3,00 \times 10^{-13}$	$0,51 \times 10^{-13}$
S2200B	$4,56 \times 10^{-14}$	$0,40 \times 10^{-14}$	D2200B	$5,76 \times 10^{-13}$	$0,47 \times 10^{-13}$

4.2.4 Microestrutura

A microestrutura dos compactos sinterizados foi analisada através de imagens obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 500 e 2000 vezes, após o polimento dos mesmos com pasta diamantada, conforme descrito na seção 3.8, sem sofrer qualquer tipo de ataque para revelar os contornos de grãos. A seguir são apresentados dois conjuntos de imagens para os compactos produzidos por sinterização à pressão ambiente, um para os obtidos a partir do pó de partida fino (tipo HD) e outro para os com pó de partida mais grosseiro (tipo HS).

4.2.4.1 Micrografias dos compactos produzidos com pó tipo HD

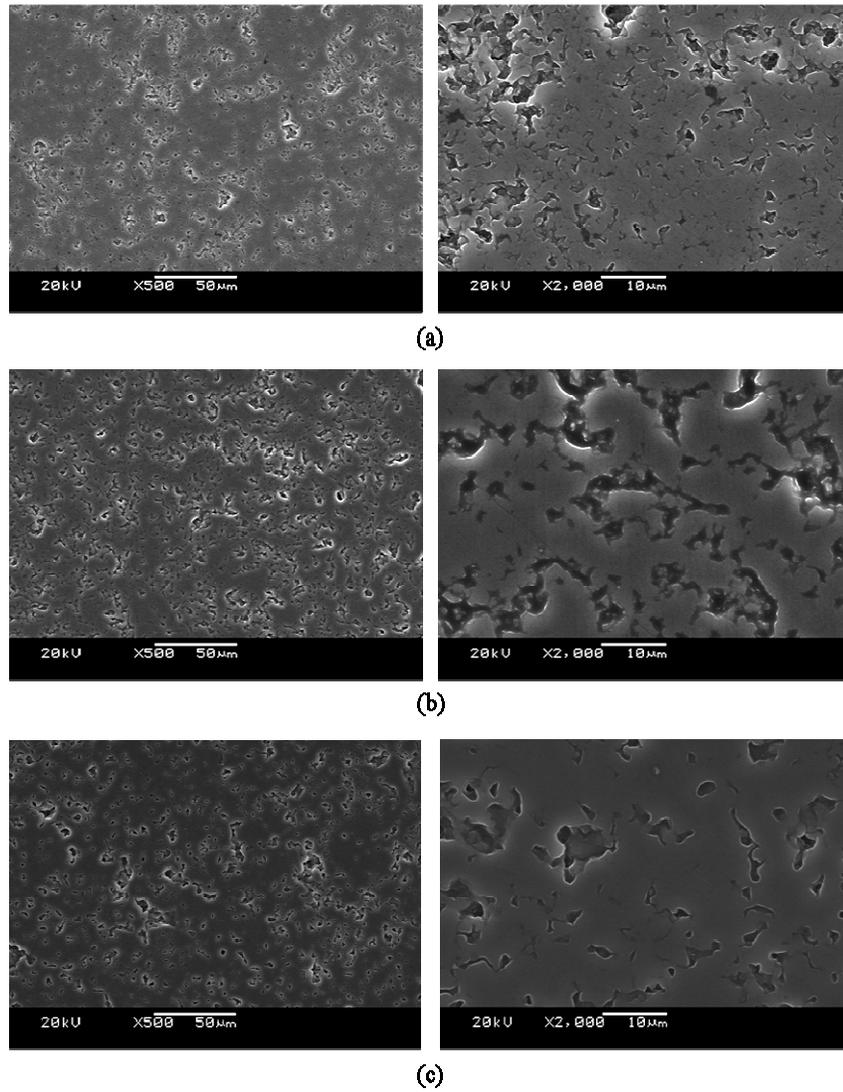


Figura 24: Amostras produzidas com adição de carbono e de ligantes, sinterizadas a (a) 2150°C – DCL2150A, (b) 2200°C - DCL2200A e (c) 2250°C - DCL2250A, usando rampa de 25°C/min.

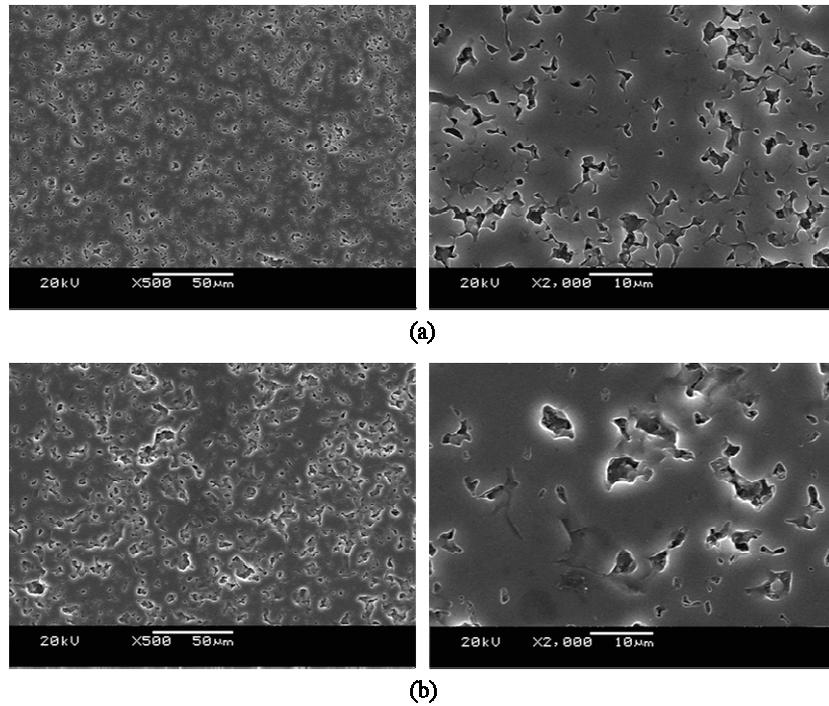


Figura 25: Amostras produzidas com adição de carbono e de ligantes, sinterizadas a (a) 2200°C - DCL2200B e (b) 2260°C - DCL2260B, usando rampa de 30°C/min.

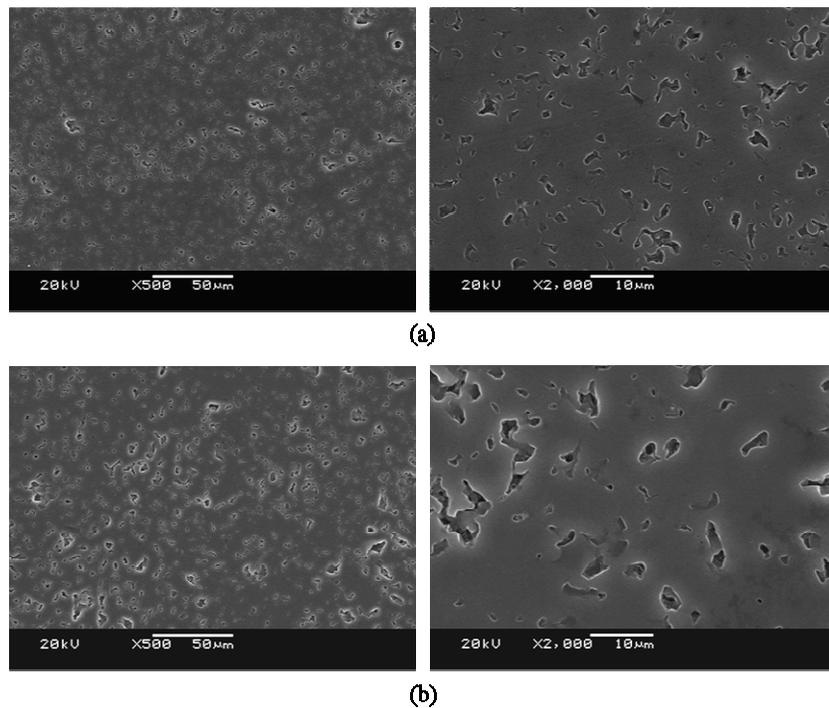


Figura 26: Amostras produzidas com adição de carbono e de ligantes, após tratamento com metanol, e sinterizadas a (a) 2200°C - DTCL2200B e (b) 2250°C - DTCL2250B, usando rampa de 30°C/min.

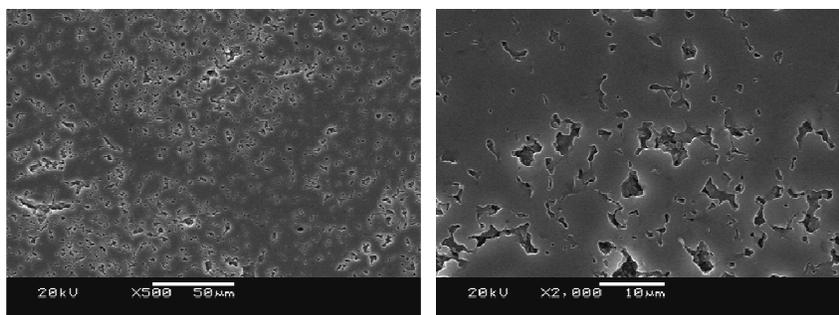


Figura 27: Amostras produzidas com adição de carbono e de ligantes, após tratamento com metanol, homogeneizadas em ultrassom e sinterizadas a 2250°C - DTCL2250BU, usando rampa de 30°C/min.

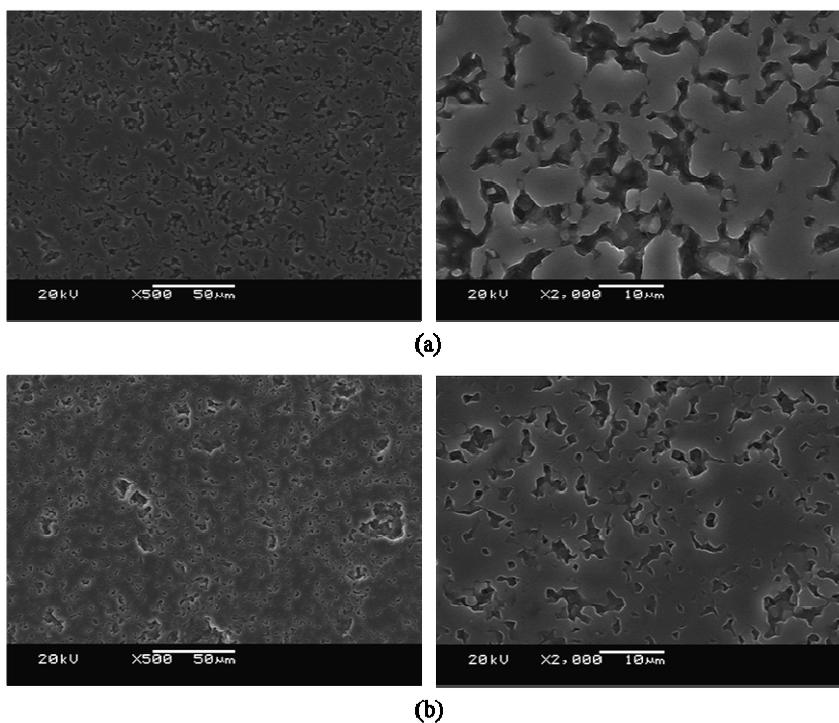


Figura 28: Amostras sinterizadas a 2200°C, usando rampa de 30°C/min, a partir de (a) pó puro - D2200B e (b) com adição de carbono - DC2200B.

4.2.4.2 Micrografias dos compactos produzidos com pó tipo HS

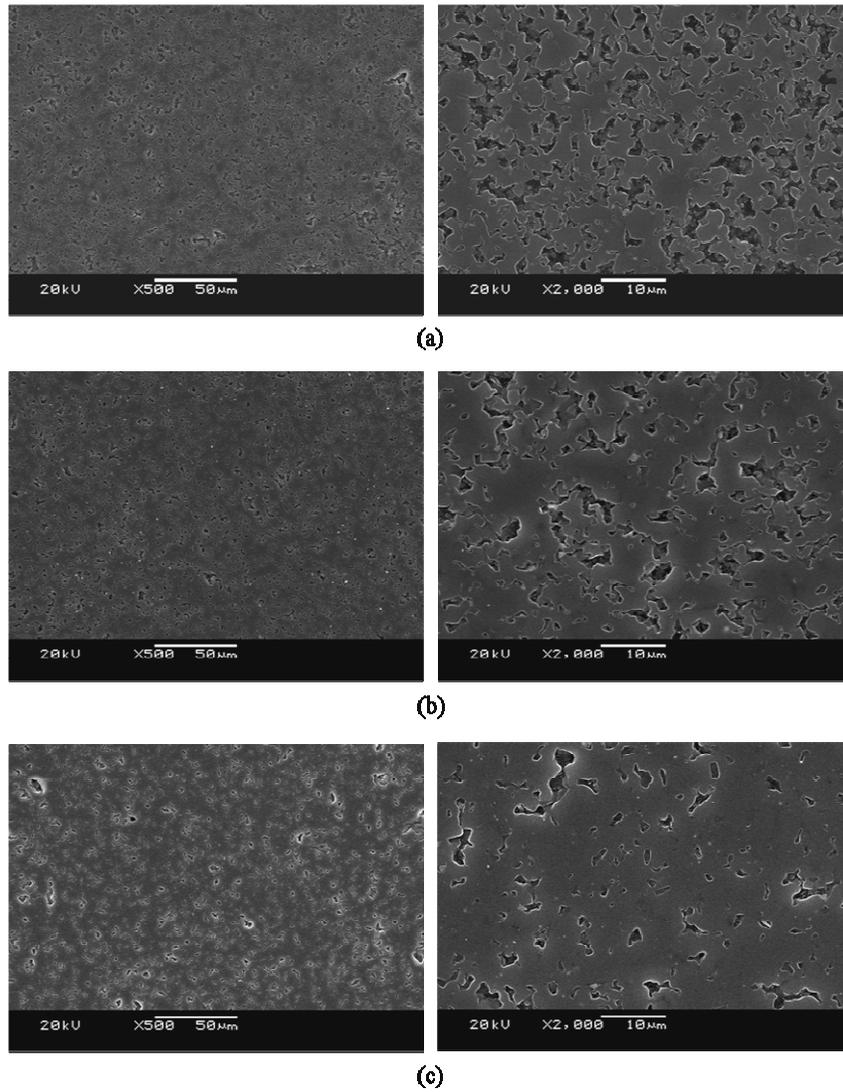


Figura 29: Amostras produzidas com adição de carbono e de ligantes, sinterizadas a (a) 2150°C – SCL2150A, (b) 2200°C - SCL2200A e (c) 2250°C - SCL2250A, usando rampa de 25°C/min.

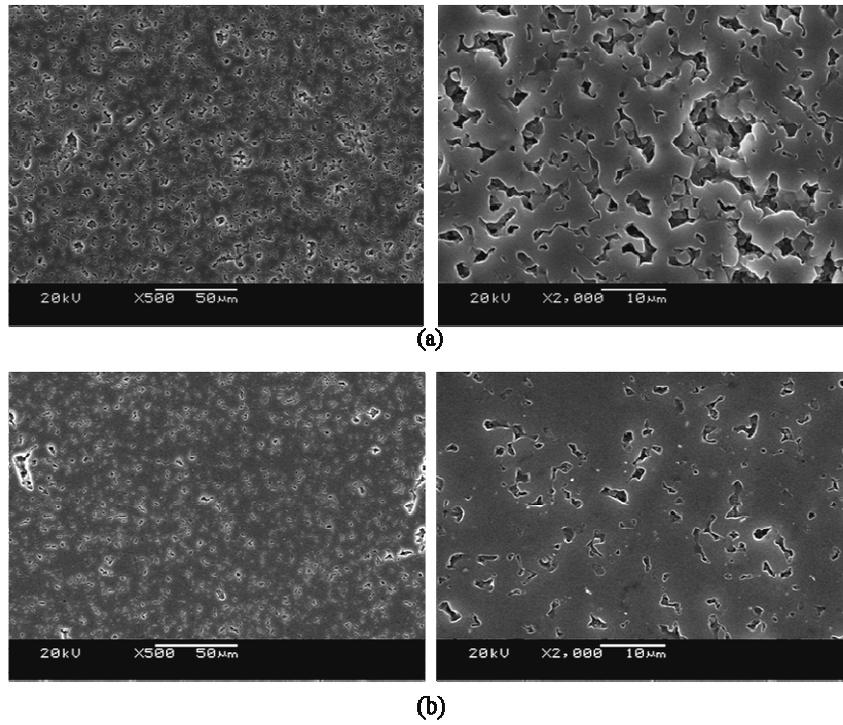


Figura 30: Amostras produzidas com adição de carbono e de ligantes, sinterizadas a (a) 2200°C - SCL2200B e (b) 2260°C - SCL2260B, usando rampa de 30°C/min.

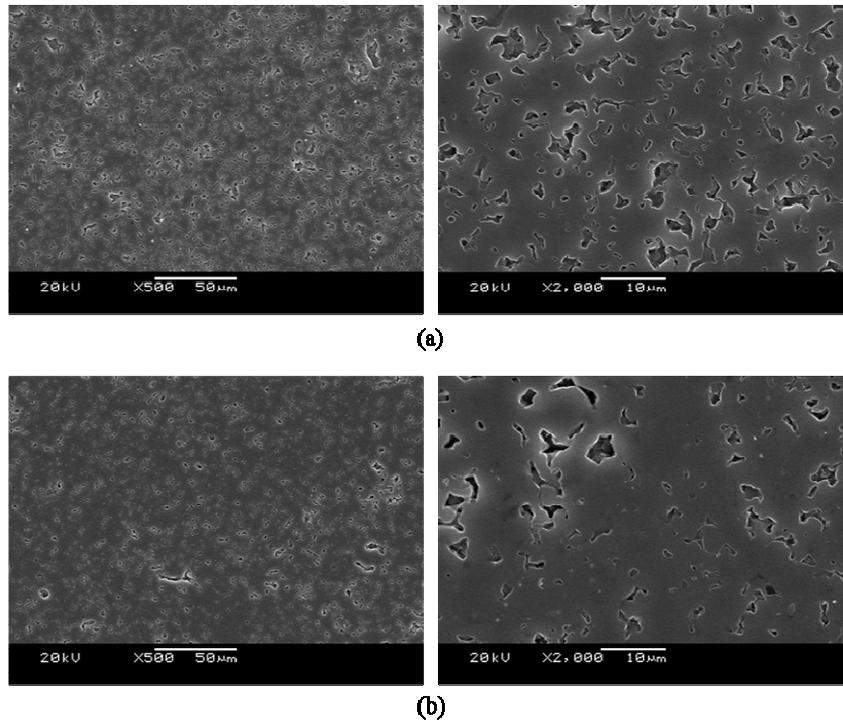


Figura 31: Amostras produzidas com adição de carbono e de ligantes, após tratamento com metanol, e sinterizadas a (a) 2200°C - STCL2200B e (b) 2250°C - STCL2250B, usando rampa de 30°C/min.

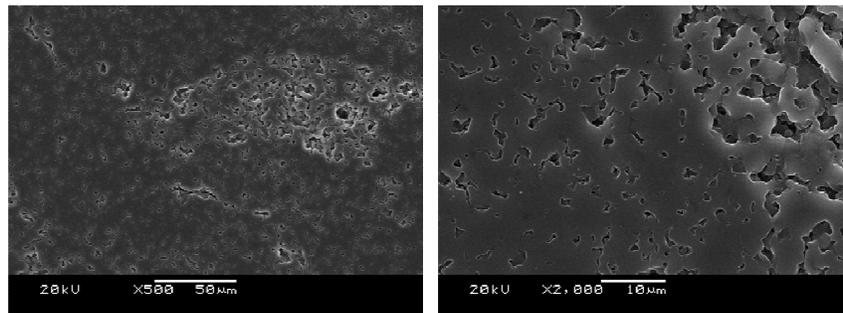


Figura 32: Amostras produzidas com adição de carbono e de ligantes, após tratamento com metanol, homogeneizadas em ultrassom e sinterizadas a 2250°C - STCL2250BU, usando rampa de 30°C/min.

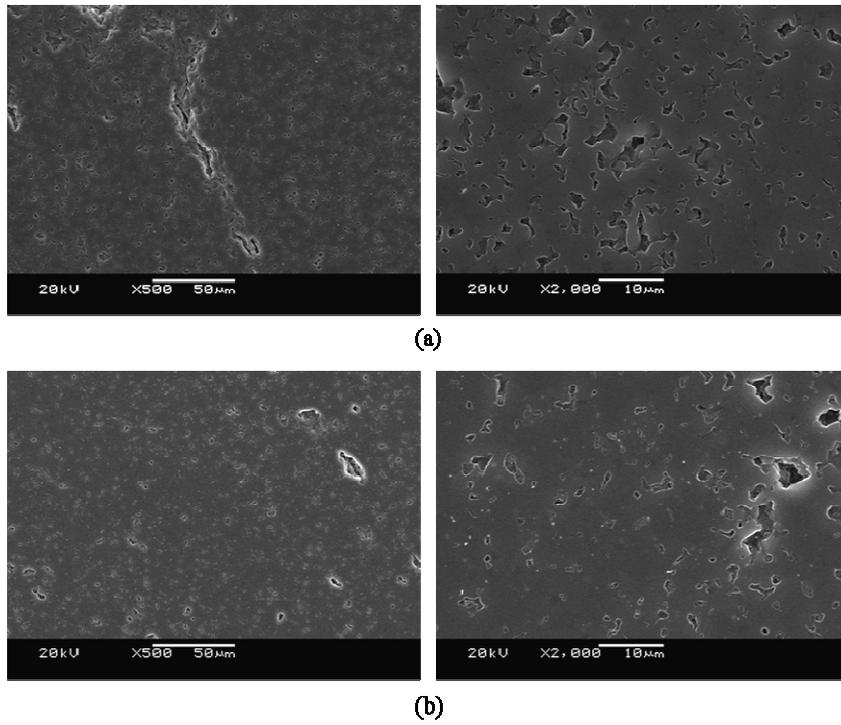


Figura 33: Amostras produzidas com adição de carbono, após tratamento com metanol, e sinterizadas a (a) 2200°C - STC2200B e (b) 2250°C - STC2250B, usando rampa de 30°C/min.

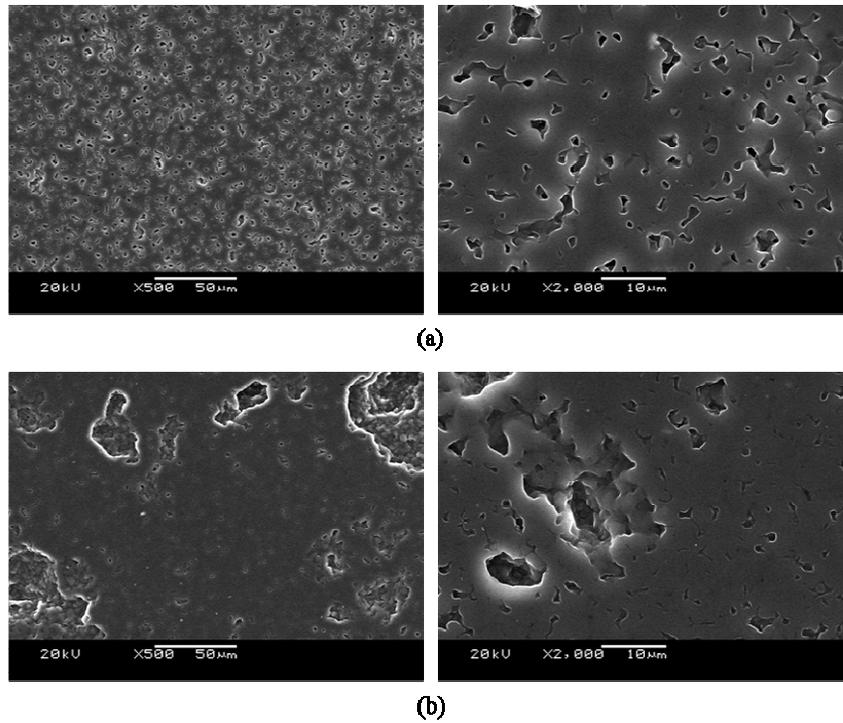


Figura 34: Amostras sinterizadas a 2200°C, usando rampa de 30°C/min, a partir de (a) pó puro - S2200B e (b) com adição de carbono - SC2200B.

4.2.5 Análise dos sinterizados por difração de raios X

A análise de uma possível alteração na estequiometria de partida após a sinterização à pressão ambiente foi investigada por difração de raios X. A fase carbeto de boro ($B_{13}C_2$) se mostrou inalterada em todas as amostras sinterizadas, tanto com o pó mais grosso (HS) quanto com o pó mais fino (HD). Como exemplo, na figura 35 são comparados os padrões de difração do pó original puro e da amostra sinterizada (S2200B), no caso do pó mais grosso.

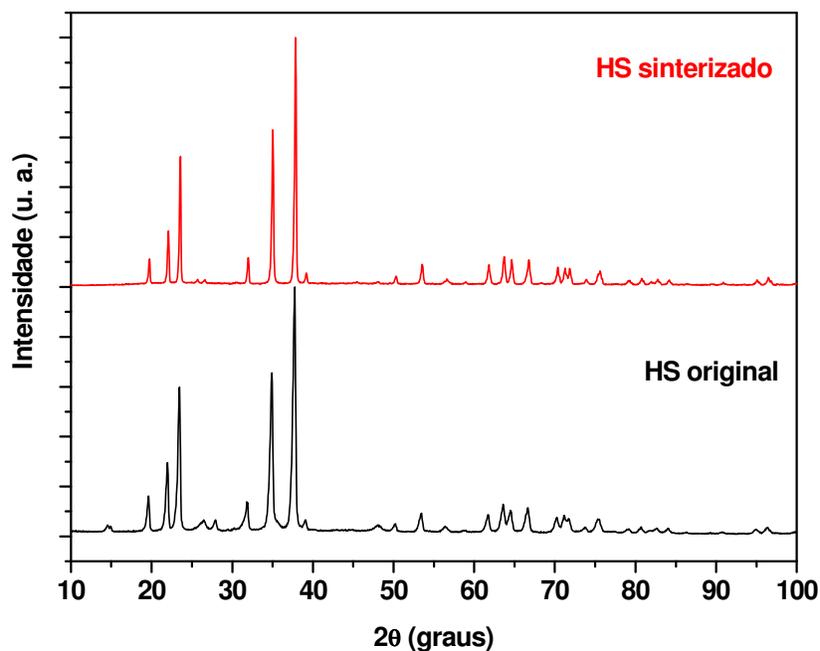


Figura 35: Comparativo entre os padrões de difração para o carbeto de boro original e após sinterização à pressão ambiente (S2200B).

4.3 SINTERIZADOS SOB PRESSÃO ULTRA-ELEVADA

4.3.1 Dureza

As medidas de dureza foram realizadas após o polimento dos sinterizados com pasta diamantada de até 1 μm , utilizando carga de 9,8 N (1 Kgf) aplicada sobre a amostra por 15 segundos. O ciclo completo de polimento foi da ordem de 12 horas para cada uma das amostras sinterizadas sob pressão ultra-elevada.

Os procedimentos de medida adotados para os sinterizados sob pressão ultra-elevada foram os mesmos que os sinterizados à pressão ambiente. Também as incertezas, tanto a associada à não homogeneidade das amostras como à ambigüidade na medida das diagonais a partir das imagens de cada impressão, foram estimadas pelo mesmo método empregado para os sinterizados à pressão ambiente. Novamente, a incerteza associada à medida das diagonais apresenta um valor máximo da ordem de $\pm 0,5$ GPa para a qualidade de impressões obtida.

Os resultados médios obtidos para uma série de 10 impressões em cada amostra são apresentados na tabela XI, a seguir:

<i>Amostra</i>	<i>Dureza medida (GPa)</i>	<i>Incerteza (desvio padrão)</i>	<i>Amostra</i>	<i>Dureza medida (GPa)</i>	<i>Incerteza (desvio padrão)</i>
ST10104	5,3	0,5	DT10104	9,2	0,3
ST15104	13,7	1,7	DT15104	19,2	2,8
ST17104	14,2	0,8	DT17104	20,7	4,2
STC10104	5,2	0,5	DTC10104	9,2	0,5
STC15104	10,8	1,5	DTC15104	20,4	3,6
STC17104	15,5	1,3	DTC17104	19,0	2,2

4.3.2 Microestrutura

A seguir são apresentados dois conjuntos de imagens para os compactos produzidos por sinterização sob pressão ultra-elevada, um para os obtidos a partir do pó de partida fino (tipo HD) e um para os com pó de partida mais grosseiro (tipo HS). Esses compactos também foram polidos com pasta diamantada e não sofreram qualquer tipo de ataque para revelar os contornos de grãos.

4.3.2.1 Micrografias dos compactos produzidos a partir do pó tipo HD

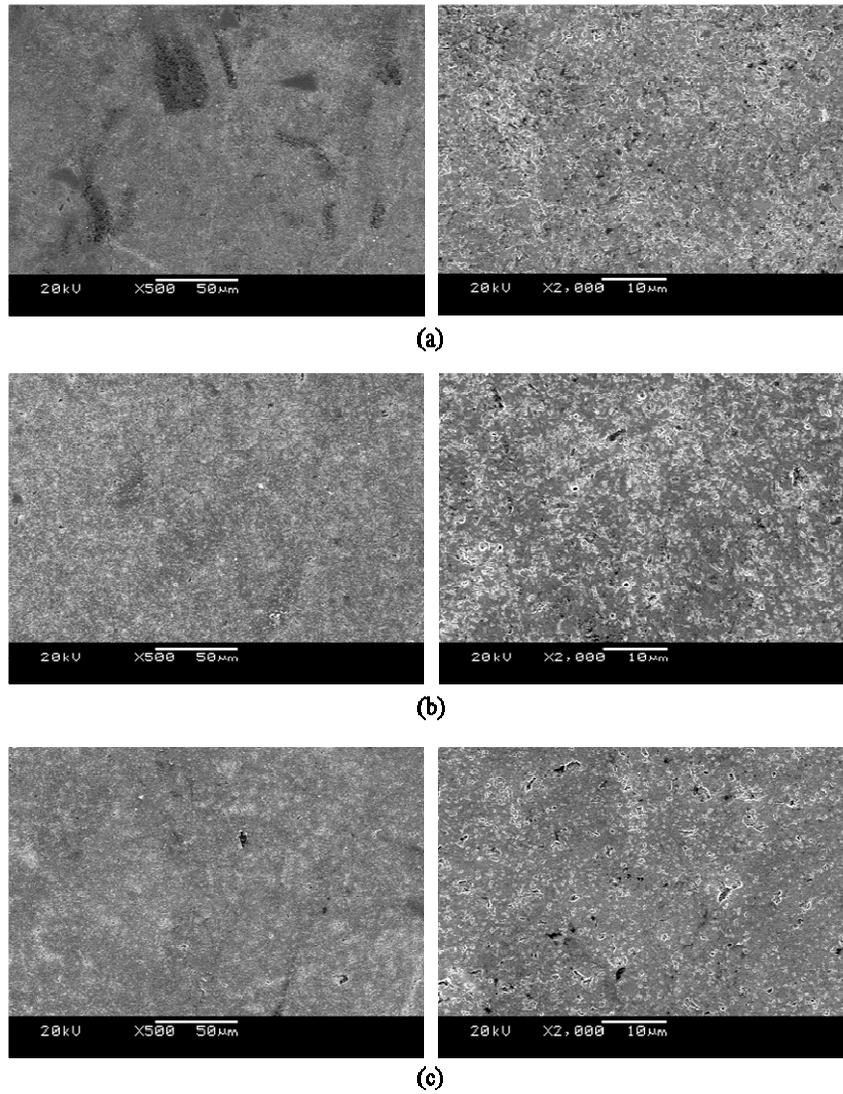


Figura 36: Amostras sinterizadas, após tratamento com metanol, a (a) 1000°C – DT10104 e (b) 1500°C – DT15104 e (c) 1700°C –DT17104, por 10 minutos usando 4 GPa.

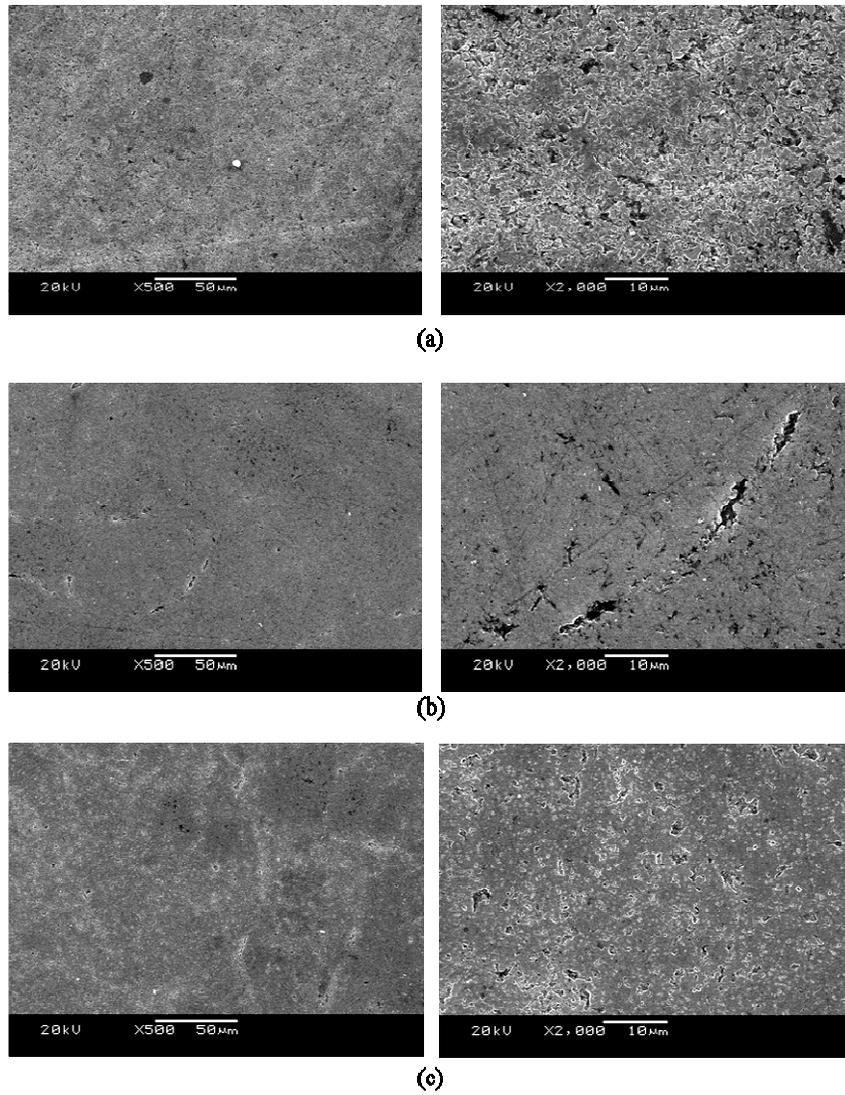


Figura 37: Amostras sinterizadas, após tratamento com metanol e adição de carbono, a (a) 1000°C – DTC10104 e (b) 1500°C – DTC15104 e (c) 1700°C –DTC17104, por 10 minutos usando 4 GPa.

4.3.2.2 Micrografias dos compactos produzidos a partir do pó tipo HS

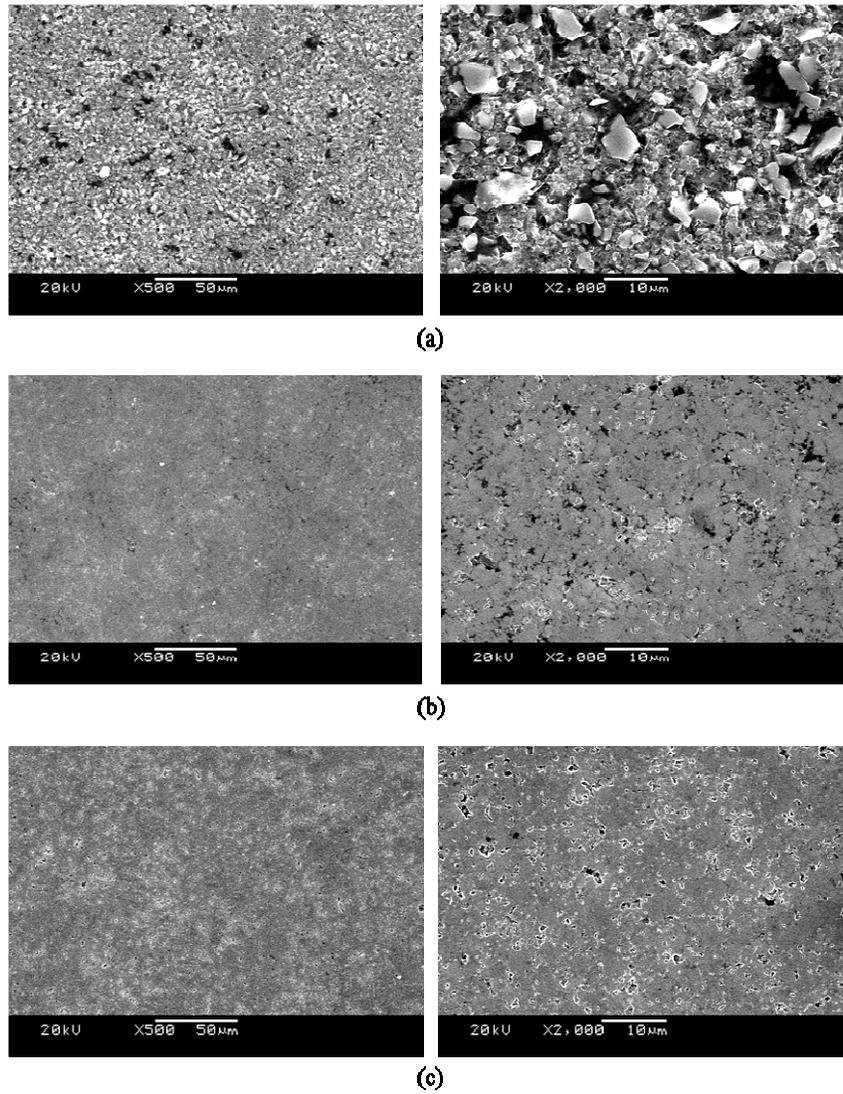


Figura 38: Amostras sinterizadas, após tratamento com metanol, a (a) 1000°C – ST10104 e (b) 1500°C – ST15104 e (c) 1700°C – ST17104, por 10 minutos usando 4 GPa.

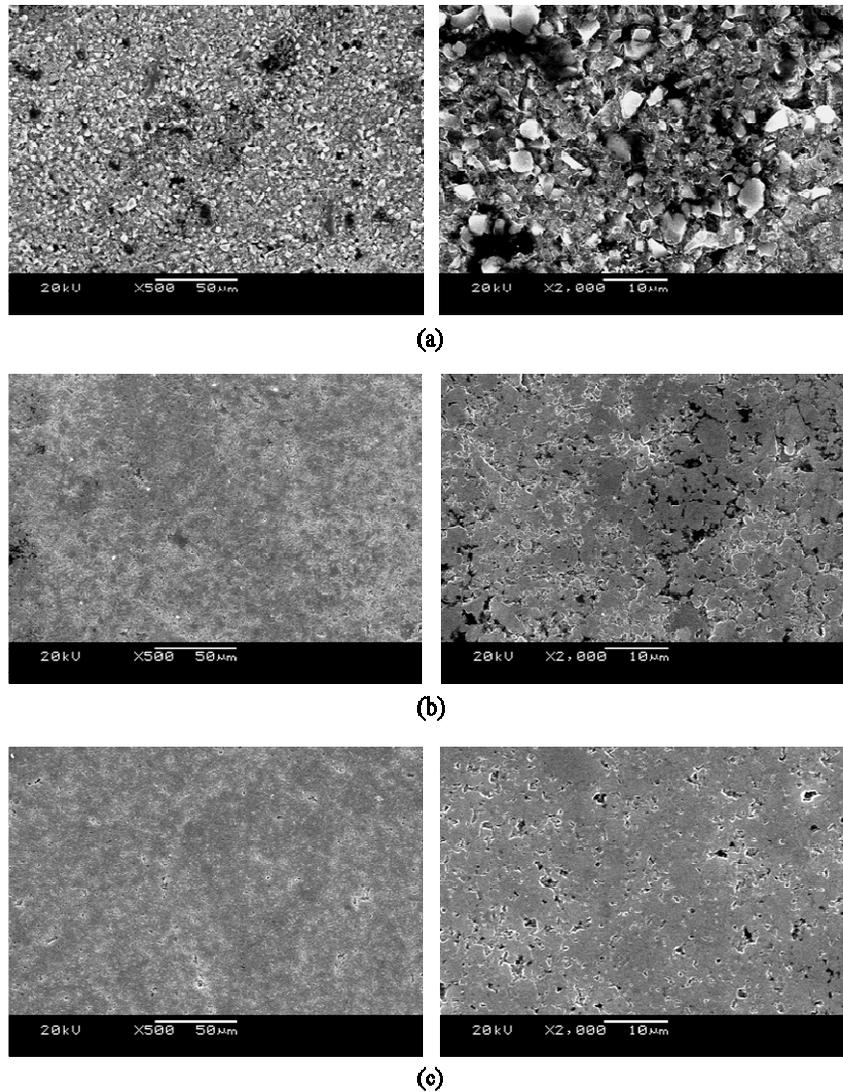


Figura 39: Amostras sinterizadas, após tratamento com metanol e adição de carbono, a (a) 1000°C – STC10104 e (b) 1500°C – STC15104 e (c) 1700°C –STC17104, por 10 minutos usando 4 GPa.

5. DISCUSSÕES

5.1 SINTERIZADOS À PRESSÃO AMBIENTE

Os resultados obtidos indicam a forte influência das condições específicas de sinterização do carbetos de boro sobre as propriedades dos compactos produzidos com formas simples. A discussão desses resultados é apresentada a seguir, para cada um dos efeitos investigados.

5.1.1 Efeito da temperatura de sinterização

Inicialmente, foi investigado o efeito da temperatura de sinterização. O efeito da temperatura de sinterização foi investigado, inicialmente, comparando as propriedades de compactos produzidos em diferentes temperaturas a partir de misturas dos pós de partida com carbono e ligantes. As temperaturas de sinterização utilizadas foram 2150°C, 2200°C e 2250°C, a faixa mais indicada pela literatura, com taxa de aquecimento de 25°C/min (relativamente lenta).

Através dos resultados apresentados nas tabelas VII, VIII e IX e nas micrografias das figuras 24 e 29, para esse primeiro conjunto de amostras, é possível observar que variações de 50°C nessa faixa de temperatura alteram fortemente as condições de sinterização.

A figura 40 mostra os resultados de massa específica real em função das diferentes temperaturas de sinterização investigadas para as amostras SCL2150A, SCL2200A, SCL2250A, DCL2150A, DCL2200A e DCL2250A.

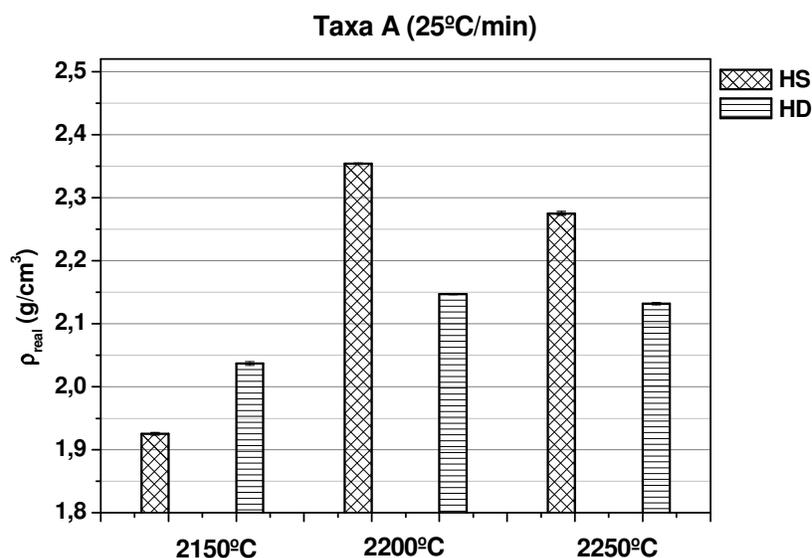


Figura 40: Massa específica real em função de diferentes temperaturas de sinterização para compactos produzidos com cada um dos pós de partida (SCL2150A, SCL2200A, SCL2250A, DCL2150A, DCL2200A e DCL2250A).

Para uma temperatura de sinterização mais baixa (2150°C), é atingido um grau de sinterização significativamente menor com densificação menos efetiva e baixa dureza (5,2 GPa com o pó mais grosso e 5,4 GPa com o pó mais fino). A maior densificação é observada para uma temperatura de sinterização de 2200°C, tanto para os sinterizados com pó fino quanto para os com pó mais grosso, condição em que é observado um aumento significativo da dureza em relação ao compacto sinterizado a 2150°C, principalmente no caso do pó mais grosso (Tabela IX). Para uma temperatura de sinterização ainda maior (2250°C), há uma pequena redução da densificação acompanhada de uma importante diminuição da fração de porosidade aberta dos sinterizados. Os valores de dureza são muito similares aos obtidos a 2200°C, para o pó mais grosso, e bastante superiores, no caso de sinterizados produzidos com o pó mais fino.

Contudo, os valores de massa específica e dureza obtidos nessas condições ainda são significativamente inferiores aos referidos na literatura, o que deve estar fortemente relacionado a não eliminação de vazios a temperaturas mais baixas e ao favorecimento do

crescimento de grãos, quando aplicadas temperaturas mais elevadas. Esses aspectos devem ser particularmente reforçados nas amostras investigadas, pois o uso de ligantes exige uma etapa de pré-sinterização, que produz na peça canais de extração que precisam ser eliminados na queima final.

5.1.2 Efeito da taxa de aquecimento

Resultados melhores são encontrados pela alteração das condições de sinterização, utilizando-se uma taxa de aquecimento mais rápida (30°C/min) e temperaturas máximas de 2200°C e 2260°C. Para os sinterizados produzidos com o pó mais grosso, com esta taxa, a densificação é pouco dependente da temperatura específica de sinterização utilizada (tabela VII). Porém, para a maior temperatura, ocorre uma redução da fração de porosidade aberta (tabela VII e figura 30) e uma enorme melhora nas propriedades de dureza e resistência ao desgaste abrasivo (tabelas IX e X). No caso dos sinterizados com pó fino (figura 25), além da melhora das propriedades mecânicas, o uso de temperatura mais elevada implica em um aumento expressivo na densificação e a quase eliminação da porosidade aberta (tabela VIII).

De uma forma geral, quando comparados aos resultados obtidos pela aplicação de uma taxa de aquecimento mais lenta, os sinterizados produzidos a partir de uma taxa mais rápida apresentam densificação mais elevada (figura 41), com menor fração de porosidade aberta. Valores de dureza superiores e melhor resistência ao desgaste abrasivo são obtidos para os sinterizados a 2260°C (tabelas VII, VIII, IX e X). A melhora das características dos sinterizados, produzidos com taxa mais rápida de aquecimento, foi associada ao maior controle da cinética de sinterização que ela possibilita, pois permite o uso de temperaturas um pouco mais elevadas, mas minimizando os problemas de crescimento de grãos, pela diminuição do tempo total em que a amostra é mantida sob alta temperatura.

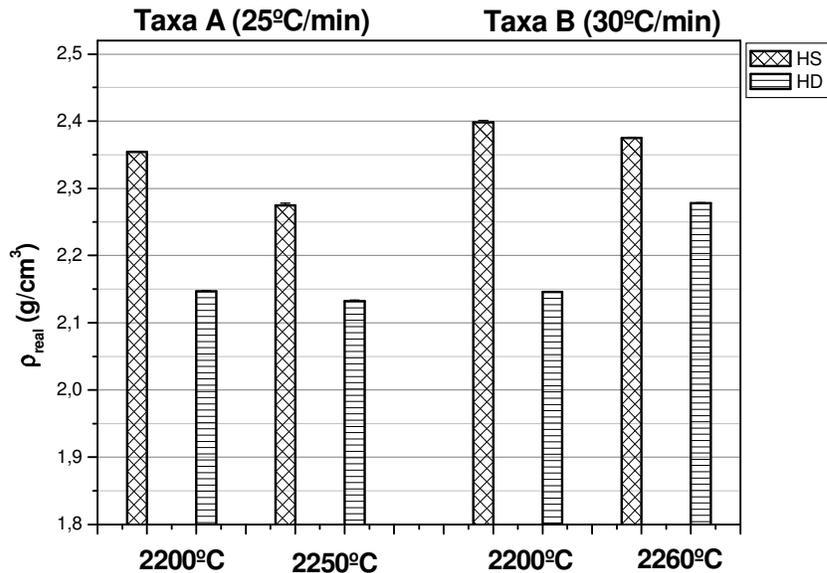


Figura 41: Massa específica real em função de diferentes taxas de aquecimento para sinterizados produzidos com cada um dos pós de partida de diferentes tamanhos (SCL2200A, SCL2250A, DCL2200A, DCL2250A, SCL2200B, SCL2250B, DCL2200B, DCL2250B).

As diferenças observadas na evolução das microestruturas (figuras 24, 25, 29, 30) e as dificuldades na otimização das propriedades de sinterizados produzidos a partir de pós de diferentes tamanhos de partícula, foram interpretadas como sendo, principalmente, associadas à presença de fases óxidas na superfície das partículas. Isso deveria ser particularmente importante para o pó mais fino, cuja maior área específica seria a principal responsável pela maior concentração de oxigênio indicada pelo fabricante. Esse fato explicaria a situação, pouco usual, de estarem sendo obtidos sinterizados mais densificados a partir de um pó mais grosseiro.

5.1.3 Efeito da presença de contaminações por oxigênio na superfície das partículas

Um tratamento prévio do pó de partida, com metanol, foi utilizado para investigar o efeito da eliminação de H_3BO_3 antes do processo de sinterização. Isso influenciou diretamente a microestrutura e as propriedades dos sinterizados, como as micrografias das figuras 26 e 31 e os resultados das tabelas VII, VIII, IX e X mostram.

Quando comparadas às micrografias dos sinterizados produzidos sem tratamento (figuras 24 e 30), nas mesmas condições de sinterização (taxa rápida de aquecimento), tanto para o pó mais fino como para o pó mais grosso, as micrografias das figuras 26 e 31 sugerem que o tratamento prévio faz com que mesmo a 2200°C já se tenha um estágio mais avançado de sinterização.

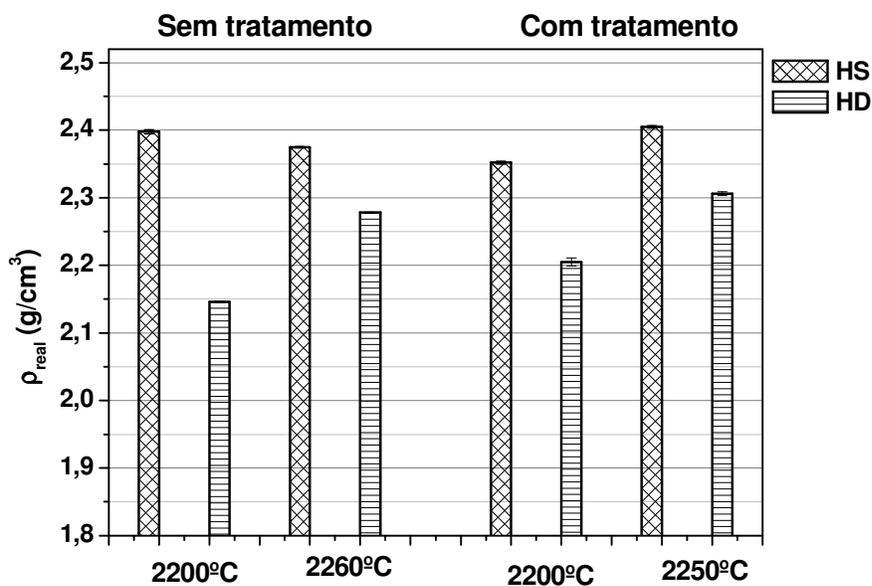


Figura 42: Massa específica real para os sinterizados produzidos sem e com tratamento prévio com metanol (SCL2200B, SCL2260B, DCL2200B, DCL2260B, STCL2200B, STCL2250B, DTCL220B e DTCL2250B).

Para os sinterizados com o pó mais grosso, o tratamento prévio determinou uma diminuição na densificação menor que 2% mas uma redução de 3% na fração de porosidade aberta a 2200°C (figuras 30 e 31). Numa temperatura de sinterização mais

elevada (2250°C) é observado um leve aumento da massa específica e da fração de porosidade aberta. As durezas medidas ficam praticamente inalteradas pelo tratamento prévio, mas houve uma significativa redução (> 10%) do coeficiente de desgaste abrasivo para a amostra sinterizada a 2250°C.

Para os sinterizados produzidos com o pó mais fino, a 2200°C já é identificado um aumento de densificação (~3%), com leve diminuição da fração de porosidade aberta. Para uma temperatura de 2250°C ocorre um leve aumento na massa específica (~1%) e um aumento na fração de porosidade aberta. Em termos de propriedades mecânicas, os efeitos foram similares aos observados para o pó mais grosseiro no caso da amostra sinterizada a 2250°C: a dureza é pouco afetada (dentro da incerteza dos valores medidos), mas o coeficiente de desgaste foi significativamente reduzido (>10%). No entanto, para a amostra sinterizada a 2200°C o tratamento prévio com metanol induz um aumento relevante da dureza (~30%), que se torna similar ao valor observado para os sinterizados com o pó mais grosso.

Essa tendência de melhora e aproximação das propriedades dos sinterizados obtidos a partir dos diferentes pós (figura 42, tabelas VII, VIII e IX), bem como a obtenção de uma microestrutura mais tipicamente associada a um estágio avançado de sinterização (baixa porosidade, baixa fração de porosidade aberta, pequeno crescimento de grão) para a amostra com pó fino sinterizada a 2200°C, são consistentes com o efeito esperado da remoção de ácido bórico da superfície das partículas do pó de partida: maior contato entre as partículas e minimização de um possível mecanismo de crescimento de grão associado ao transporte de material por evaporação-condensação, como referido na seção 2.2.2.

É importante referir que, apesar da presença de fases óxidas cristalinas não ter sido observada nos difratogramas obtidos após a etapa de remoção de ligantes, eventualmente, a densificação para essas amostras pode também ter sido dificultada por uma recomposição da camada óxida sobre as partículas durante o processo de extração, mesmo para os pós previamente tratados.

5.1.4 Efeito da dispersão do carbono

A dispersão do carbono, usado como aditivo, influencia diretamente a homogeneidade das peças produzidas, como pode ser visto nas micrografias das figuras 24 e 29. Essas amostras produzidas nas mesmas condições de sinterização, porém, não mais por uma dispersão em moinho de alta energia, mas com metanol em ultrassom, apresentam uma microestrutura bastante não homogênea com regiões mais densificadas, formando “ilhas” bem sinterizadas, e regiões com uma alta porosidade.

A massa específica medida para os sinterizados com pó mais grosso é a mesma das amostras homogeneizadas em moinho de alta energia, mas com percentual de porosidade aberta maior e propriedades inferiores (figura 43). Já no caso do pó fino, tanto a densificação como as propriedades são inferiores. Os resultados indicam que a dispersão em ultrassom não é tão eficiente, quanto à realizada em moinho de alta energia.

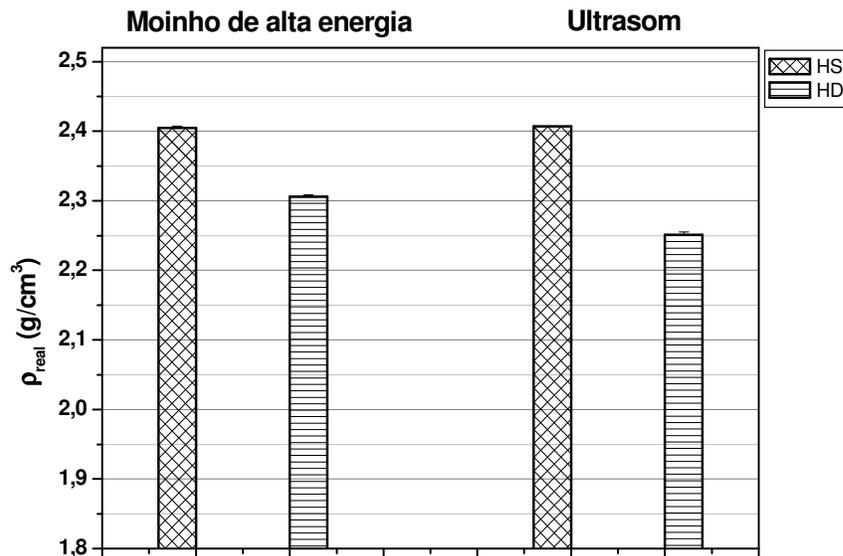


Figura 43: Massa específica real dos sinterizados, a 2250°C, produzidos a partir de dispersão do carbono por moinho de alta energia ou por ultrassom, após tratamento prévio com metanol (STCL2250B,DTCL2250B, STCL2250BU e DTCL2250BU).

Os espectros Raman obtidos para estes sinterizados indicam a presença de carbono livre nas regiões menos densificadas, como mostrado nas figuras 44 e 45, onde os picos em destaque correspondem às bandas D e G do grafite. Isso é consistente com a associação da piora nas propriedades a uma homogeneização menos efetiva da mistura de partida.

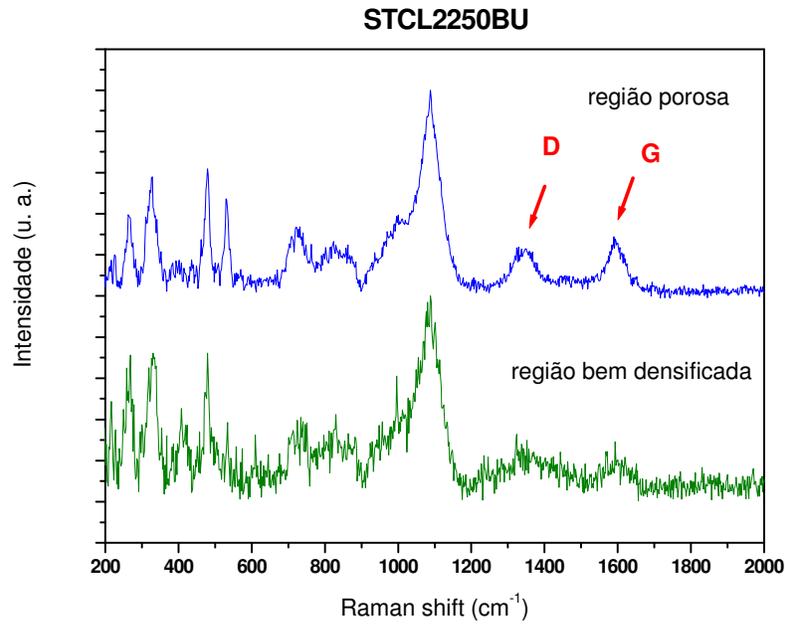


Figura 44: Espectro Raman para o sinterizado a 2250°C, a partir do pó mais grosso, previamente tratado, com adição de carbono (disperso em ultrasom) e de ligantes.

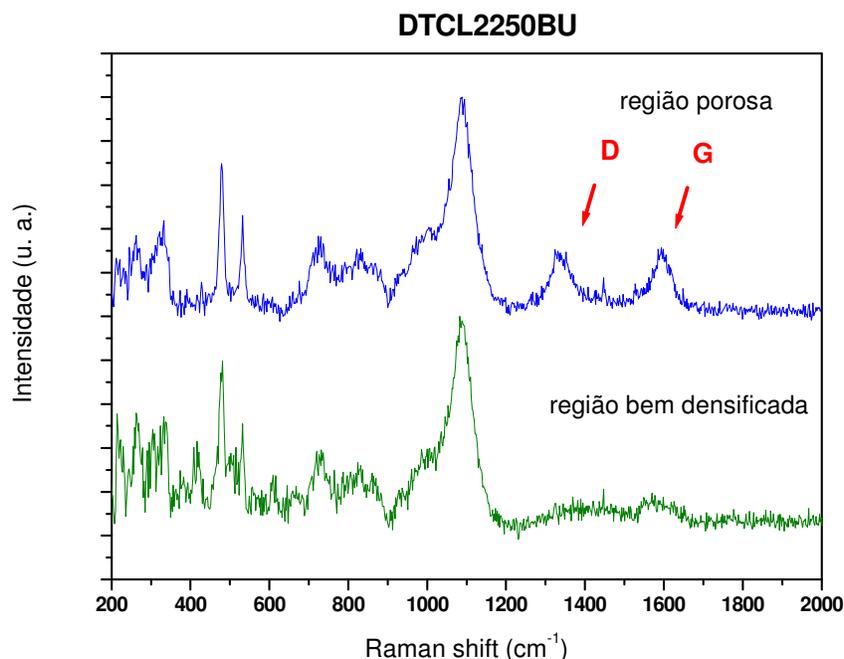


Figura 45: Espectro Raman para o sinterizado a 2250°C, a partir do pó mais fino, previamente tratado, com adição de carbono (disperso em ultrasom) e de ligantes.

5.1.5 Efeito da adição de ligantes

5.1.5.1 Sinterizados sem tratamento prévio

O efeito da adição de ligantes pode ser verificado mesmo nos resultados obtidos para sinterizados produzidos com pós não tratados. Quando comparam-se as microestruturas das amostras SCL2200B (figura 30 (a)) e SC2200B (figura 34 (b)), para peças sinterizadas a 2200°C com pó mais grosso sem tratamento prévio, é possível observar que, apesar das duas amostras terem massas específicas muito próximas ($\sim 2,39 \text{ g/cm}^3$), existe uma fração de porosidade aberta bem maior nos compactos produzidos com adição de ligantes. Isso também ocorre para os sinterizados em que o pó é previamente tratado com metanol (figura 31 (a)), e está associado a uma microestrutura correspondente a um estágio menos avançado de sinterização em comparação aos sinterizados sem a adição de ligantes (figura 33 (a)).

O fato da massa específica de SCL2200B ser muito próxima da de SC2200B, muito provavelmente, está associado à dificuldade de uma dispersão adequada do carbono unicamente pela homogeneização em moinho de alta energia. Quando é feita a adição de ligantes, a mistura passa por uma etapa de homogeneização adicional (banho de areia, moagem em almofariz e peneira). Isso parece ser particularmente importante para o caso do pó mais grosso, pois na amostra SC2200B observam-se grandes buracos na superfície, que provavelmente são associados a aglomerados de carbono no corpo a verde (figura 34 (b)). Esses buracos não são observados em SCL2200B, que parece ter uma estrutura de poros fortemente relacionada aos canais deixados pela extração dos ligantes (figura 30 (a)). Essas características explicariam a similaridade entre as massas específicas dessas amostras, pois um tipo de porosidade compensaria o outro, porém existe uma fração muito maior de porosidade aberta no caso da amostra com ligante, o que determinaria a sua baixa resistência ao desgaste (85% menor que a amostra sem ligantes).

É importante notar que a produção de poros, associada à má dispersão do carbono é uma característica dos pós não tratados. Isso pode ser constatado da micrografia da amostra STC2200B (figura 33 (a)). Como, nesse caso, as fases óxidas foram eliminadas previamente, a reação de carbo-redução do B_2O_3 ($2 B_2O_3 + 7 C \rightarrow B_4C + 6 CO$), com produção de CO e B_4C é minimizada ou não ocorre ^[9].

No caso do pó fino, os buracos observados na superfície da amostra sem adição de ligantes são bem menores, indicando uma melhor dispersão do pó de carbono no corpo a verde (figura 28 (b)). Quando os ligantes são adicionados, a formação de um padrão de poros, similar ao observado no caso do pó grosso com ligante, produz uma diminuição significativa da massa específica da peça, pois nesse caso a porosidade associada à extração de ligantes é mais importante que àquela associada à má dispersão do carbono. As medidas de massa específica aparente revelam que, comparando com o pó grosso, no caso da mistura com pó fino a fração de porosidade aberta é maior no sinterizado sem ligantes e menor no sinterizado com ligantes (tabelas VII e VIII). A primeira característica deve ser consequência das diferenças de dispersão da fase carbono, e a segunda o resultado do fechamento dos estreitos canais de extração pelo rápido crescimento de grãos esperado para um pó fino não tratado. Essa diminuição da fração de

poros abertos, no entanto, não se traduz nem em aumento de massa específica nem em melhora das propriedades mecânicas.

5.1.5.2 Sinterizados produzidos com tratamento prévio do pó mais grosso

A hipótese que o uso de ligantes (e a necessidade de extraí-los) tem um efeito prejudicial sobre as propriedades dos sinterizados é reforçada pelos resultados obtidos para as amostras produzidas sem esse tipo de aditivo (figura 46). Uma massa específica idêntica à de uma peça comercial ($2,42 \text{ g/cm}^3$), provavelmente produzida por técnicas de prensagem a quente, foi obtida para uma amostra preparada com o pó grosseiro submetido a tratamento prévio com metanol e apenas misturado com carbono, usando uma temperatura de sinterização de 2200°C . Se a temperatura é elevada para 2250°C observa-se uma leve redução da massa específica ($2,38 \text{ g/cm}^3$), mas a porosidade aberta é virtualmente eliminada e um valor bem mais elevado de dureza (27 GPa) bem como um reduzido coeficiente de desgaste ($2,72 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$) são obtidos.

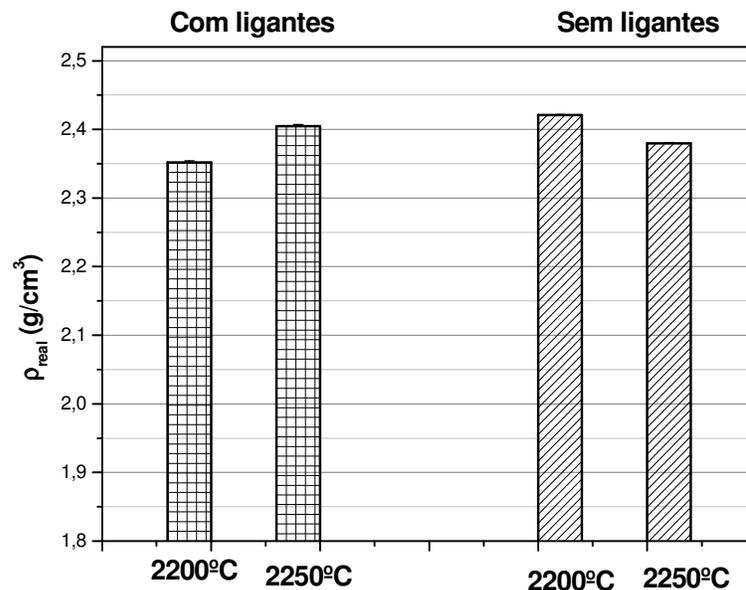


Figura 46: Massas específicas obtidas para os sinterizados produzidos com pó mais grosso previamente tratado e misturado com carbono, no caso de serem ou não adicionados ligantes à mistura (STCL2200B, STCL250B e STC2200B, STC2250B).

5.1.6 O efeito da adição de carbono

Uma melhor compreensão do papel desenvolvido pelo carbono, adicionado ao pó de partida, sobre as propriedades dos sinterizados pode ser obtida pela comparação com sinterizados produzidos a partir do pó de carbetto de boro puro. Tanto para o pó fino quanto para o pó mais grosso, a adição de carbono não afeta significativamente a massa específica obtida para os sinterizados produzidos a 2200°C (tabelas VII e VIII). Porém, causa o favorecimento de uma microestrutura mais fina de grãos, com fração de porosidade aberta significativamente inferior (figuras 28 e 34). Em termos de propriedades mecânicas (tabelas IX e X), para o sinterizado com pó grosso não ocorrem alterações significativas, enquanto para o pó mais fino observa-se ligeira melhora de dureza e uma redução no coeficiente de desgaste abrasivo (~50%). Isso confirma o papel de controlador de crescimento de grão, extensivamente atribuído ao carbono na literatura, pela sua capacidade de reação e conseqüente remoção de fases óxidas presentes no pó de carbetto de boro.

Apesar desse importante papel desempenhado pelo carbono, sua dispersão no pó de partida é difícil de ser feita, podendo resultar em peças pouco homogêneas, como visto anteriormente. Sua permanência no sinterizado, na forma de carbono livre, deteriora suas propriedades. Essa dificuldade de dispersão e de eliminação de um possível excesso de carbono poderiam ser contornadas pelo uso de tratamentos prévios do pó de partida para a remoção dessas fases óxidas, sem necessidade da adição de carbono.

Como pode ser visto na figura 47, quando não é adicionado carbono ao pó de carbetto de boro puro, com qualquer tamanho de partícula de partida, os sinterizados não apresentam os picos correspondentes às bandas D e G do grafite. Sua presença na forma livre não é observada, não podendo ser associada a um excesso já existente no pó de partida.

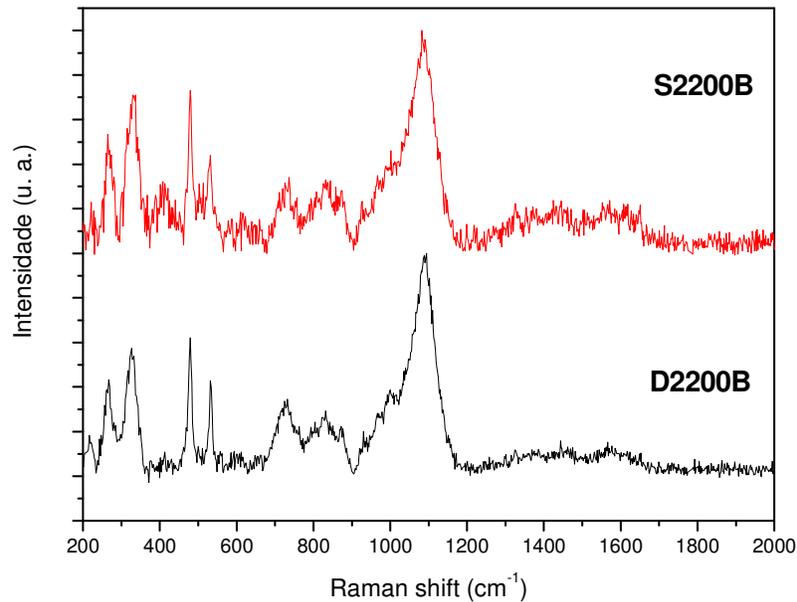


Figura 47: Espectro Raman para os sinterizados a 2200°C, sem adição de carbono.

5.1.7 Avaliação geral dos resultados

De uma forma geral, os resultados (tabelas VII, VIII, IX e X) indicam que a densificação dos sinterizados à pressão ambiente, a 2200°C e 2250°C, produzidos a partir do pó de carbetto de boro com maior granulometria (tipo HS) foi mais efetiva do que para os produzidos com pó de granulometria menor (tipo HD), apresentando melhores propriedades mecânicas.

Essa melhora das propriedades mecânicas não depende somente da densificação obtida. A relação entre a dureza e a massa específica dos sinterizados à pressão ambiente, apresentada na figura 48, e a relação entre o coeficiente de desgaste abrasivo e a massa específica (figura 49), mostram uma tendência de aumento nos valores dessas propriedades para os sinterizados melhor densificados. Contudo, para uma mesma densificação ($\sim 2,4 \text{ g/cm}^3$) é possível obter valores de dureza que variam de 12 a 27 GPa e valores de coeficientes de desgaste abrasivo que variam de $3,4 \times 10^{-13}$ a $3 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$, dependendo da composição e das condições de sinterização utilizadas.

Há uma melhora nas propriedades em função da aplicação de uma taxa de aquecimento mais rápida, sendo ainda mais expressiva para sinterizados previamente tratados e em temperaturas mais elevadas (2250°C), que também apresentam alta massa específica. No entanto, pode ser obtida uma densificação relativamente boa, mas com baixo valor de dureza e baixa resistência ao desgaste abrasivo, o que pode estar relacionado a uma maior compactação do corpo a verde ou então a um crescimento acentuado de grãos para temperaturas maiores que 2200°C.

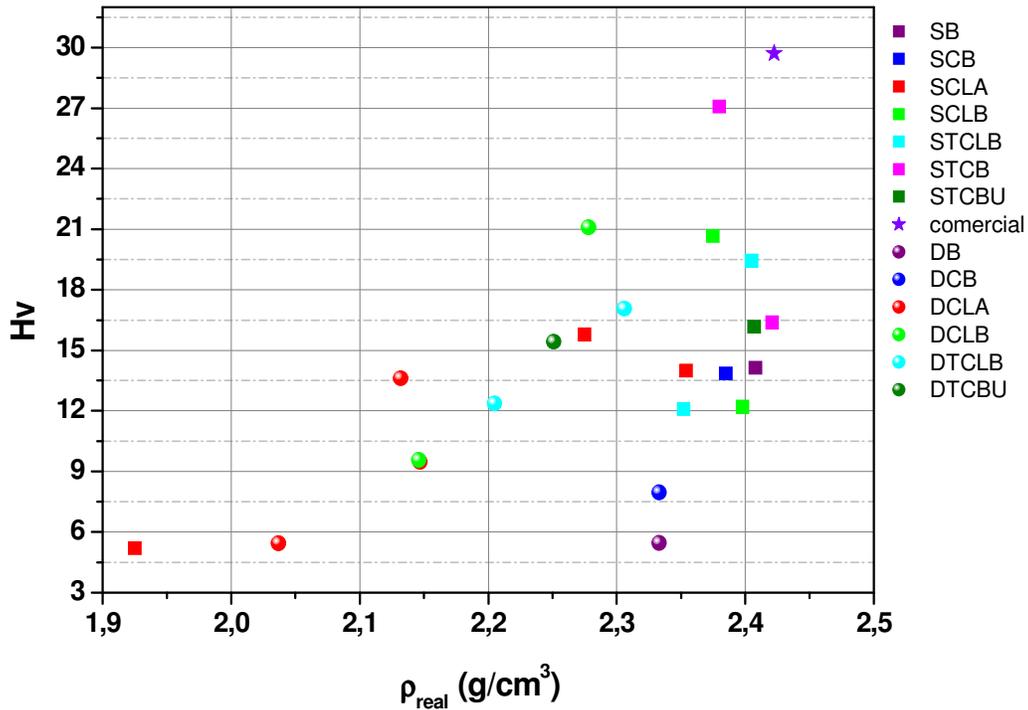


Figura 48: Resultados gerais de dureza em função da massa específica real dos sinterizados à pressão ambiente, com diferentes temperaturas (2150°C, 2200°C e 2250°C) e diferentes taxas de aquecimento (25°C/min e 30°C/min).

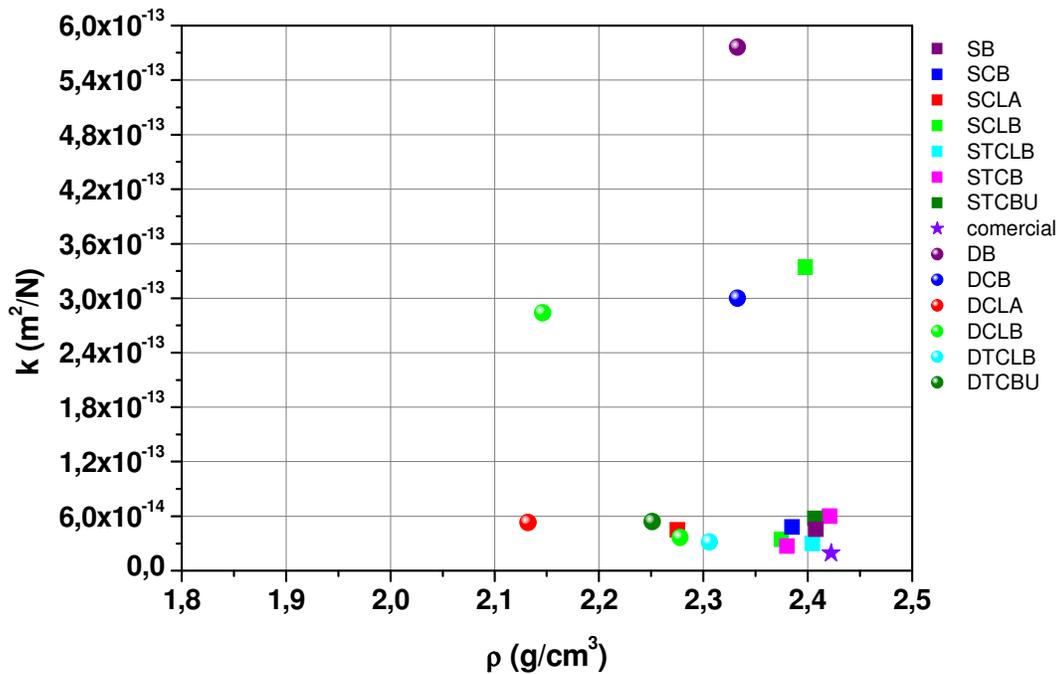


Figura 49: Resultados gerais de resistência ao desgaste abrasivo em função da massa específica real dos sinterizados à pressão ambiente, com diferentes temperaturas (2150°C, 2200°C e 2250°C) e diferentes taxas de aquecimento (25°C/min e 30°C/min).

5.2 SINTERIZADOS SOB PRESSÃO ULTRA-ELEVADA

Nesse segundo conjunto de amostras, produzidas sob pressões ultra-elevadas (4 GPa) e usando pós submetidos a tratamento prévio para remoção do H_3BO_3 , investigou-se o efeito da adição de carbono e da temperatura de sinterização (1000°C, 1500°C e 1700°C), aplicada por 10 minutos, sobre a microestrutura e a dureza dos compactos.

Com isso, foi possível obter compactos com valores de dureza similares aos obtidos para as peças sinterizadas à pressão ambiente, usando tempos de sinterização muito menores e temperaturas bem mais baixas. Em particular, para o sinterizado com pó grosso após tratamento e com adição de carbono, processado a 4 GPa com temperatura de 1700°C por 10 minutos, o valor de dureza foi muito próximo ao obtido para o sinterizado produzido com a mesma mistura de partida, à pressão ambiente e temperatura de 2200°C

por 120 minutos aplicando uma taxa rápida de aquecimento, como pode ser visto nas tabelas XI e IX.

A adição de carbono ao pó de partida não causa nenhuma alteração na dureza dos compactos, tanto para os produzidos com o pó fino quanto para os com pó mais grosso (tabela XI). Também não é observada nenhuma alteração significativa na microestrutura, a não ser aquela que seria esperada pela presença ou não de carbono livre (figuras 36 e 37, 38 e 39). Confirma-se também nos processamentos a pressões ultra-elevadas que a ação do carbono está associada à redução de fases óxidas durante a sinterização, o que não é relevante em amostras previamente tratadas com metanol..

Apesar de todas as amostras estarem bem densificadas, para as amostras processadas a 1000°C isso parece ser simplesmente uma consequência da forte compactação associada à elevada pressão utilizada. Não houve uma sinterização importante, o que é particularmente óbvio nas micrografias das amostras produzidas com o pó mais grosseiro (figuras 38 (a) e 39 (a)).

Porém, já a uma temperatura de 1500°C é possível atingir um significativo grau de sinterização, no caso dos compactos produzidos com o pó mais fino (tipo HD), como mostram as micrografias das figuras 36 e 37. Para essas amostras foram obtidos valores de dureza da ordem dos obtidos para amostras sinterizadas à pressão ambiente em 2200°C ou mesmo 2250°C. No caso dos compactos com o pó mais grosseiro (tipo HS), as durezas obtidas foram da ordem daquelas observadas para amostras sinterizadas a 2200°C com pressão ambiente, mas não foram obtidos os valores das amostras sinterizadas a 2250°C.

Utilizando-se uma temperatura um pouco mais elevada (1700°C) é possível obter peças com dureza elevada e um estágio mais avançado de sinterização. Os maiores valores de dureza foram obtidos para os sinterizados a partir do pó fino. Isso, provavelmente, é consequência da remoção de fases óxidas do pó de partida e da aplicação de pressões elevadas, dois fatores que favorecem fortemente o contato extensivo entre as partículas do pó de partida. Além disso, as condições para crescimento exagerado de grãos são minimizadas pela eliminação das fases óxidas e pelo uso de temperaturas e tempos de sinterização reduzidos. Como pode ser visto nas micrografias obtidas (figuras 36, 37, 38 e 39), há um aumento no grau de sinterização em função do aumento da temperatura utilizada.

A aplicação da técnica de sinterização sob pressões ultra-elevadas mostrou-se bastante viável para a produção de compactos com boas propriedades mecânicas. No entanto, é necessário um estudo mais amplo com esta técnica, a fim de otimizar esse processo.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a influência de vários parâmetros na sinterização do carbetos de boro foi investigada, com a finalidade de encontrar uma rota de produção de sinterizados de boa qualidade, que viabilizasse sua aplicação em condições em que é necessária principalmente boa resistência ao desgaste abrasivo, como no caso de bicos de jateamento. Aplicações desse tipo também exigem que seja possível conformar adequadamente as peças em formatos de razoável complexidade.

A sistemática de adição de ligantes orgânicos, desenvolvida neste trabalho, permitiu a obtenção de corpos a verde com uma homogeneidade e plasticidade que tornaram possível a sua conformação, por usinagem, na forma de bicos de jateamento comerciais. Porém, esses ligantes devem ser extraídos antes da etapa final de sinterização, o que, necessariamente, implica na abertura de canais de saída, que devem ser eliminados pelo processo de sinterização. Isso exige que sejam desenvolvidas condições específicas de sinterização para obtenção de peças de alta qualidade de carbetos de boro, a partir da identificação dos parâmetros que influenciarão mais decisivamente na definição das massas específicas e propriedades mecânicas dos compactos produzidos.

Nesse sentido, inicialmente nesse trabalho foi investigada a influência da temperatura máxima de sinterização, da taxa de aquecimento, de especificidades do pó de partida (tamanho de partícula e presença de ácido bórico), bem como da adição de carbono amorfo (um aditivo tradicionalmente usado como controlador de crescimento de grão), sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas dos sinterizados de carbetos de boro à pressão ambiente.

Os resultados demonstraram que, em relação às condições de sinterização usualmente referidas na literatura, foi necessária a utilização de rampas mais rápidas e de um patamar de temperatura ligeiramente mais elevado (2250°C), para otimização das condições de densificação e para obtenção de propriedades mecânicas adequadas. Mesmo nessa situação, para uma mistura com carbono como aditivo, dois problemas fundamentais foram encontrados: (1) os valores de massa específica, dureza e resistência ao desgaste ainda se mantinham relativamente baixos, quando comparados com valores da literatura; (2) as propriedades dos sinterizados obtidos a partir de um pó mais fino

eram, de uma forma não usual, inferiores aos de peças produzidas a partir de um pó mais grosseiro.

As alterações feitas nas condições de preparação do pó de partida mostraram que a presença de fases óxidas na superfície das partículas de carbetos de boro exerce um papel fundamental sobre o mecanismo de crescimento de grão, sendo ainda mais crítica para as partículas de menor tamanho.

A avaliação dos resultados obtidos, para os compactos produzidos com o uso de auxiliares de conformação (ligantes), indicou que condições específicas de sinterização devem ser usadas para minimizar o efeito prejudicial da adição de ligantes sobre a densificação e as propriedades mecânicas.

Neste trabalho, foi obtida uma condição ótima de preparação e sinterização que permite a produção de peças de carbetos de boro, que podem ser conformadas no formato de bicos de jateamento com boas propriedades mecânicas, principalmente alta resistência ao desgaste abrasivo. Essa condição requer que o pó seja previamente tratado, para a remoção de fases óxidas, e que seja feita adição de carbono, por homogeneização em moinho de alta energia, além da adição de ligantes. Além disso, a sinterização dessas peças deve ser feita à pressão ambiente, com taxa rápida de aquecimento até 2250°C. Os melhores resultados de resistência ao desgaste para as amostras produzidas com ligantes, tanto para os sinterizados com o pó fino quanto para os com o pó mais grosso, foram obtidos nestas condições.

Quando não são usados ligantes, valores máximos de massa específica (2,42 g/cm³), dureza (27 GPa) e alta resistência ao desgaste abrasivo foram obtidos para sinterizados preparados a 2250°C com pó de partida mais grosso, submetido a tratamento prévio e com adição de carbono. Esses valores são muito similares aos obtidos para uma peça comercial de carbetos de boro, provavelmente produzida por técnicas de prensagem a quente.

Uma nova rota de sinterização de carbetos de boro, que usa técnica de pressões ultra-elevadas, mostrou-se bastante viável, permitindo a produção de compactos com formas simples, de boa qualidade e de maneira mais rápida do que sinterização à pressão ambiente. Os resultados obtidos abrem perspectivas bastante interessantes de utilização desta técnica na produção de compactos de difícil sinterização, usando temperaturas e

tempos bem menores do que os empregados convencionalmente. Utilizando-se pressões de 4 GPa, a técnica revelou-se adequada, já com temperaturas de 1700°C por apenas 10 minutos, permitindo obter compactos com dureza significativamente elevada (20 GPa). O uso de altas pressões apresenta-se como alternativa atraente para obtenção de sinterizados de alta massa específica e microestrutura fina.

6.1 PERSPECTIVAS

O trabalho realizado deixam abertas várias possibilidades de trabalhos futuros, particularmente na investigação mais detalhada e quantitativa da microestrutura dos sinterizados produzidos em diferentes condições, e na otimização das condições de processamento em pressões ultra-elevadas. Também, do ponto de vista mais aplicado, ele aponta para o uso de sinterização à pressão ambiente como uma alternativa viável para produção de compactos de carbetos de boro de alta qualidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Swain, M. V. Structure and properties ceramics, em: CAHN, R. W.; Haasen, P. ; Kramer, E. J. (Eds.) *Materials Science and Technology*, vol. 11, VCH Publishers Inc., NY, USA, **1993**, p. 175-258.
2. Srivatsan, T. S.; Woods, R.; Petraroli, M.; Sudarshan, T. S. *Powder Technology*. An investigation of the influence of powder particle size on microstructure and hardness of bulk samples of tungsten carbide. **2002**, 122, p. 54-60.
3. Thevenot, F. Boron Carbide - A Comprehensive Review. *Journal of the European Ceramic Society* 6, **1990**, p. 205-225.
4. Deng, J.; Zhou, J.; Feng, Y.; Ding, Z. *Ceramics International*. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C/(W, Ti)C ceramic composites. **2002**, 28, p. 425-430.
5. Zorzi, J. E.; Perottoni, C. A.; Jornada, J. A. H. da *Materials Letters*. Hardness and wear resistance of B₄C ceramics prepared with several additives. **2005**, 59, p. 2932-2935.
6. Schwetz, K. A.; Sigl, L. S.; Pfau, L. *Journal of Solid State Chemistry*. Mechanical Properties of injection Molded B₄C-C ceramics. **1997**, 133, p. 68-76.
7. Gee, M. G.; Gant, A.; Hutchings, I.; Bethke, R.; Schiffman, K.; Van Acker, K.; Poulat, S.; Gachon, Y.; Von Stebut, J. *Wear*. Progress towards standardisation of ball cratering. **2003**, 255, p. 1-13.
8. Ghosh, D.; Subhash, D.; Sudarshan, T. S.; Radhakrishnan, R.; Gao, X. L. *Journal of the American Ceramic Society*. Dynamic indentation response of fine-grained Boron Carbide. **2007**, 90 [6], p. 1850-1857.
9. Sinha, A.; Mahata, T.; Sharma, B. P. *Journal of Nuclear Materials*. Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid-citric acid gel precursor. **2002**, 301, p. 165-169.
10. Sezer, A. O.; Brand, J. I. *Materials Science and Engineering B*. Chemical vapor deposition of boron carbide. **2001**, 79, p. 191-202.
11. Larsson, P.; Axén, N.; Hogmark, S. *Journal of Materials Science*. Improvements of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives. **2000**, 35, n° 14, p. 3433-3440.
12. Itoh, H.; Maekawa, I.; Iwahara, H. *Journal of Materials Science*. Microstructure and mechanical properties of B₆O-B₄C sintered composites prepared under high pressure. **2000**, 35, p. 693-698.

13. Balakrishnarajan, M. M.; Pancharatna, P. D.; Hoffmann, R. *New Journal of Chemistry*. Structure and bonding in boron carbide: The invincibility of the imperfections. **2007**, 31, p. 473-485.
14. Spohn, M. T. *American Ceramic Society Bulletin*. Boron carbide. **1995**, 74, n° 6, p. 113-115.
15. Subramanian, C.; Roy, T. K.; Murthy, T. S. R. Ch.; Sengupta, P.; Kale, G. B.; Krishnaiah, M. V.; Suri, A. K. *Ceramics International*. Effect of zirconia addition on pressureless sintering of boron carbide. **2008**, 34, p. 1543-1549.
16. Baharvandi, H. R.; Hadian, A. M.; Abdizadeh, A.; Ehsani, N. *Journal of Materials Science*. Investigation on addition of ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 powder on sintering behavior and mechanical properties of B_4C . **2006**, 41, n° 16, p. 5269-5272.
17. Kim, H. W.; Koh, Y. H.; Kim, H. E. *Journal of the American Ceramic Society*. Densification and Mechanical Properties of B_4C with Al_2O_3 as a Sintering Aid. **2000**, 83 [11], p. 2863-2865.
18. Lee, H.; Speyer, R. F. *Journal of the American Ceramic Society*. Hardness and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered Boron Carbide. **2002**, 85 [5], p. 1291-1293.
19. Orlovskaya, N.; Yarmolenko, S.; Sankar, J.; Kuebler, J.; Lugovy, M. *Journal of Materials Science*. Effects of rolling and hot pressing on mechanical properties of boron carbide-based ceramics. **2008**, 43, p. 5942-5947.
20. Werheit, H. *Journal of Physics: Condensed Matter*. On excitons and other gap state in boron carbide. **2006**, 18, p. 10655-10662.
21. Tamburini, U. A.; Munir, Z. A.; Kodera, Y.; Imai, T.; Ohyanagi, M. *Journal of the American Ceramic Society*. Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: experimental and modeling studies. **2005**, 88 [6], p. 1382-1387.
22. Kuzenkova, M. A.; Kisly, P. S.; Grabchuk, B. L.; Bodnaruk, N. I. *Powder Metallurgy International*. Structure and properties of sintered Boron Carbide. **1980**, 12, n° 1, p. 11-13.
23. Tsagareishvili, O.; Lezhava, D.; Tushishvili, M.; Gabunia, L.; Antadze, M.; Kekelidze, L.; Dzigrashvili, T. *Journal of Solid State Chemistry*. Some physical properties of compacted specimens of highly dispersed boron carbide and boron suboxide. **2004**, 177, p. 596-599.

24. Alizadeh, A.; Taheri-Nassaj, E.; Ehsani, N. *Journal of the European Ceramic Society*. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. **2004**, 24, p. 3227-3234.
25. Tkachenko, Yu. G.; Yurchenko, D. Z.; Sul'zenko, V. K.; Oleinik, G. S.; Vereshchaka, V. M. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. Temperature effect on bending strength of hot-pressed boron carbide materials. **2007**, 46, n° 5-6, p. 254-260.
26. Schwetz, K. A.; Karduck, P. *Journal of the Less-Common Metals*. Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis. **1991**, 175, p. 1-11.
27. Beauvy, M. *Journal of the Less-Common Metals*. Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases. **1983**, 90, p. 169-175.
28. Calandra, M.; Vast, N.; Mauri, F. *Physical Review B*. Superconductivity from doping boron icosahedra. **2004**, 69, 224505.
29. Dodd, S. P.; Saunders, G. A.; James, B. *Journal of Materials Science*. Temperature and pressure dependences of the elastic properties of ceramic boron carbide (B₄C). **2002**, 37, n° 13, p. 2731-2736.
30. Emin, D. *Physical Review B*. Structure and single-phase regime of boron carbides. **15 september 1988 II**, 38, n° 9, p. 6041-6055.
31. Heian, E. M.; Khalsa, S. K.; Lee, J. W.; Munir, Z. A. *Journal of the American Ceramic Society*. Synthesis of dense, high-defect-concentration B₄C through mechanical activation and field-assisted combustion. **2004**, 87 [5], p. 779-783.
32. Bylander, D. M.; Kleinman, L. *Physical Review B*. Structure of B₁₃C₂. **1991-I**, 43, n° 2, p. 1487-1491.
33. Mondal, S.; Banthia, A. K. *Journal of the European Ceramic Society*. Low-temperature synthetic route for boron carbide. **2005**, 25, p. 287-291.
34. Yanase, I.; Ogawara, R.; Kobayashi, H. *Materials Letters*. Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor. **2008**, 63 [1], p. 91-93.
35. Schwetz, K. A.; Grellner, W. *Journal of the Less-Common Metals*. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide. **1981**, 82, p. 37-47.
36. Li, Y. Q.; Qiu, T. *Materials Science and Engineering A*. Oxidation behaviour of boron carbide powder. **2007**, 444, p. 184-191.

37. Gogotski, G. A.; Groushevsky, Y A. L.; Dashevskaya, O. B.; Gogotski, YU. G.; Lavrenko, V. A. *Journal of the Less-Common Metals*. Complex investigation of hot-pressed Boron Carbide. **1986**, 117, p. 225-230.
38. Lezhava, D.; Darsavidze, G.; Gabunia, D.; Tsagareishvili, O.; Antadze, M.; Gabunia, V. *Journal of Solid State Chemistry*. Influence of carbon content on physicomechanical characteristics of boron carbide. **2006**, 179, p. 2934-2938.
39. Bouchacourt, M.; Thevenot, F. *Journal of the Less-Common Metals*. The properties and structure of the Boron Carbide. **1981**, 82, p. 227-235.
40. Bouchacourt, M.; Thevenot, F. *Journal of the Less-Common Metals*. Analytical investigations in the B-C system. **1981**, 82, p. 219-226.
41. Conde, O; Silvestre, A. J.; Oliveira, J. C. *Surface and Coatings Technology*. Influence of carbon content on the crystallographic structure of boron carbide films. **2000**, 125, 141, p. 1-8.
42. Chen, M. W.; McCauley, J. W.; Lasalvia, J. C.; Hemker, K. J. *Journal of the American Ceramic Society*. Microstructural characterization of commercial hot-pressed boron carbide ceramics. **2005**, 88 [7], p. 1935-1942.
43. Soares, S. R. S. Sinterização de TiB₂ em altas pressões (Tese de Doutorado – UFRGS/PGCIMAT), **2003**.
44. Richerson, D. W. *Modern Ceramic Engineering*. 2.ed. Marcel Denker Inc., New York, 1992.
45. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2.ed. John Willey & Sons, New York, 1975.
46. Sasso, M. Sinterização reativa no sistema Boro-Titânio em Alta Pressão (Dissertação de Mestrado – UFRGS/PPGEM), 2007.
47. German, R. M. *Fundamentals of Sintering In: Engineered Materials Handbook*, v. 4. Ceramics and Glasses. ASM International. Metals Park, Ohio, **1991**, p. 261-269.
48. Kingery, W. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory. *Journal of Applied Physics*, New York, Mar. 1959, 30, p. 301-306.
49. Kingery, W. D.; Narasimhan, M. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental. *Journal of Applied Physics*, New York, Mar. 1959, 30, p. 307-310.
50. Zorzi, J. E. Produção de peças de cerâmica avançada com perfil complexo (Tese de doutorado - PGCIMAT), **2001**.

51. Lam, D. C. C. *Journal of Materials Science*. Densification model for powder compacts. **1999**, 34, p. 5879-5884.
52. Porter, D. A.; Easterling, K. E *Phase transformations in metals and alloys*. 2.ed. Chapman & Hall, London, 1992, p. 140-142.
53. Silva, A. G. P. da; Alves Júnior, C. A *Cerâmica*. Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **1998**, 44, n° 290, São Paulo.
54. Roy, T. K.; Subramanian, C.; Suri, A. K. *Ceramics International*. Pressureless sintering of boron carbide. **2006**, 32, p. 227-233.
55. Speyer, R. F.; Lee, H. *Journal of Materials Science*. Advances in pressureless densification of boron carbide. **2004**, 39, n° 19, p. 6017-6021.
56. Kim, K. H.; Chae, J. H.; Park, J. S.; Kim, D. K.; Shim, K. B.; Lee, B. H. *Journal of Ceramic Processing Research*. Methanol washing effects on spark plasma sintering behavior and mechanical properties of B₄C ceramics. **2007**, 8, n° 4, p. 238-242.
57. Lee, H.; Speyer, R. F.; Hackenberger, W. S. *Journal of the American Ceramic Society*. Sintering of Boron Carbide Heat-Treated with Hydrogen. **2002**, 85 [8], p. 2131-2133.
58. Williams, P. D.; Hawn, D. D. *Journal of the American Ceramic Society*. Aqueous Dispersing and Slip Casting of Boron Carbide Powder: Effect of pH and Oxygen Content. **1991**, 74 [7], p. 1614-1618.
59. Dole, S. L.; Prochazka, S.; Doremus, R. H. *Journal of the American Ceramic Society*. Microstructural coarsening during sintering of boron carbide. **1989**, 72 [6], p. 958-966.
60. Greskovich, C.; Rosolowski, J. H. *Journal of the American Ceramic Society*. Sintering of Covalent Solids. **1976**, 59 [7-8], p. 336-343.
61. Lee, H.; Speyer, R. F. *Journal of the American Ceramic Society*. Pressureless sintering of Boron Carbide. **2003**, 86 [9], p. 1468-1473.
62. Kalandadze, G. I.; Shalamberidze, S. O.; Peikrishvili, A. B. *Journal of Solid State Chemistry*. Sintering of Boron and Boron Carbide. **2000**, 154, p. 194-198.
63. Goldstein, A.; Yehoshua, Y.; Goldenberg, A. *Journal of the European Ceramic Society*. B₄C/metal boride composites derived from B₄C/metal oxides mixtures. **2007**, 27, p. 695-700.

64. Sigl, L. S. *Journal of the European Ceramic Society*. Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide Sintered with TiC. **1998**, 18, p. 1521-1529.
65. Prochazka, S.; Dole, S. L.; Hejna, C. I. *Communications of the American Ceramic Society*. Abnormal grain growth and microcracking in Boron Carbide. **1985**, 68 [9], C-235-C-236.
66. Mashhadi, M.; Taheri-Nassaj, E.; Sglavo, V. M.; Sarpoolaky, H.; Ehsani, N. *Ceramics International*. Effect of Al addition on pressureless sintering of B₄C. **2009**, 35 [2], p. 831-837.
67. Zakhariyev, Z.; Radev, D. *Journal of Materials Science Letters*. Properties of polycrystalline boron-carbide sintered in the presence of W₂B₅ without pressing. **Jul. 1988**, 7, p. 695-696.
68. Ruh, R.; Donaldson, K.Y.; Hasselman, D. P. H. *Journal of the American Ceramic Society*. Thermal-conductivity of boron-carbide boron nitride composites. **1992**, 75, p. 2887-2890.
69. Panek, Z. *Journal of the European Ceramic Society*. The synthesis of SiC-B₄C ceramics by combustion during hot-pressing. **1993**, 11 [3], p. 231-236.
70. Sigl, L. S.; Kleebe, H. J. *Journal of the American Ceramic Society*. Microcracking in B₄C-TiB₂ composites. **1995**, 78 [9], p. 2374-2380.
71. Tuffé, S.; Dubois, J.; Fantozzi, G.; Barbier, G. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Densification, Microstructure and Mechanical Properties of TiB₂-B₄C Based Composites. **1996**, 14, p. 305-310.
72. Skorokhod, VI. V.; Krstic, V. D. *Powder Metallurgy and Metals Ceramics*. Processing, microstructure, and mechanical properties of B₄C-TiB₂ particulate sintered composites. I. Fracture and mechanical properties. **2000**, 39, n° 7-8, p. 414-423.
73. Skorokhod, VI. V.; Krstic, V. D. *Powder Metallurgy and Metals Ceramics*. Processing, microstructure, and mechanical properties of B₄C-TiB₂ particulate sintered composites. II. Pressureless sintering and microstructure evolution. **2000**, 39, n° 9-10, p. 504-513.
74. Aizenshtein, M.; Mizrahi, I.; Froumin, N.; Hayun, S.; Dariel, M. P.; Frange, N. *Materials Science and Engineering A*. Interface interaction in the B₄C/(Fe-B-C) system. **2008**, 495, p. 70-74.
75. Mizrahi, I.; Raviv, A.; Dilman, H.; Aizenshtein, M.; Dariel, M. P.; Frange, N. *Journal of Materials Science*. The effect of Fe addition on processing and mechanical

- properties of reaction infiltrated boron carbide-based composites. **2007**, 42, p. 6923-6928.
76. Levin, L.; Frage, N.; Dariel, M. P. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. A novel approach for the preparation of B₄C- based cermets. **2000**, 18, p. 131-135.
77. Goldstein, A.; Geffen, Y.; Goldenberg, A. *Journal of the American Ceramic Society*. Boron Carbide-Zirconium Boride *In Situ* composites by reactive pressureless sintering of Boron Carbide-Zirconia mixtures. **2001**, 84 [3], p. 642-644.
78. Kanno, Y. *International Journal of High Technology Ceramics*. Mechanochemical effect on the sintering behavior of silicon carbide powder. **1987**, 3 [3], p. 260.
79. Yamada, S.; Hirao, K.; Yamauchi, Y.; Kanzaki, S. *Journal of the European Ceramic Society*. B₄C-CrB₂ composites with improved mechanical properties. **2003**, 23, p. 561-565.
80. Yamada, S.; Hirao, K.; Yamauchi, Y.; Kanzaki, S. *Journal of Materials Science*. Densification behaviour and mechanical properties of pressureless-sintered B₄C-CrB₂ ceramics. **2002**, 37, n° 23, p. 5007-5012.
81. Ruginets, R.; Fischer, R. *American Ceramic Society Bulletin*. Microwave sintering of boron carbide composites. **1995**, 74, n° 1, p. 56-58.
82. Radev, D. D.; Zakhariyev, Z. *Journal of Solid State Chemistry*. Structural and Mechanical Properties of Activated Sintered Boron Carbide-Based Materials. **1998**, 137, p. 1-5.
83. Liu, C. H. *Materials Science and Engineering B*. Structure and properties of boron carbide with aluminum incorporation. **2000**, 72, p. 23-26.
84. Grigor'ev, O. N.; Koval'chuk, V. V.; Zaporozhets, O. I.; Bega, N. D.; Galanov, B. A.; Prilutskii, É. V.; Kotenko, V. A.; Kutran, T. N.; Dordienko, N. A. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. Synthesis and physicomechanical properties of B₄C - VB₂ composites. **2006**, 45, n° 1-2, p. 47-58.
85. Yamada, S.; Sakaguchi, S.; Hirao, K.; Yamauchi, Y.; Kanzaki, S. *Ceramics Engineering and Science Proceedings*. Mechanical properties of boron carbide ceramics. **2001**, 22, n°3, p. 215-220.
86. Cai, K. F.; Nan, C. W. *Ceramics International*. The influence of W₂B₅ addition on microstructure and thermoelectric properties of B₄C ceramic. **2000**, 26, p. 523-527.

87. Zhu, X.; Lu, K.; Nagarathnam, K. *Journal of Materials Science*. Compaction of different boron carbide powders using uniaxial die compaction and combustion driven compaction. **2009**, 44, p. 414-421.
88. Yoo, S. H.; Sudarshan, T. S.; Sethuram, K. *NanoStructured Materials*. Consolidation and high strain rate mechanical behavior of nanocrystalline tantalum powder. **1999**, 12, p. 23-28.
89. Klotz, B.; Cho, K.; Dowding, R. J.; Sisson, R. D. J. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. Characterization of boron carbide consolidated by the plasma pressure compaction (P²C) method in air. **2001**, 22, n° 4, p. 27-34.
90. Srivatsan, T. S.; Guruprasad, G.; Black, D.; Petraroli, M.; Radhakrishnam, R.; Sudarshan, T. S. *Journal of Alloys and Compounds*. Microstructural development and hardness of TiB₂-B₄C composite samples: Influence of consolidation temperature. **2006**, 413, p. 63-72.
91. Klotz, B. R.; Cho, K. C.; Dowding, R. J. *Materials and Manufacturing Processes*. Sintering aids in the Concolidation of Boron Carbide (B₄C) by the Plasma Pressure Compaction (P²C) Method. **2004**, 19, p. 631-639.
92. Dudina, D. V.; Hulbert, D. M.; Jiang, D.; Unuvar, C.; Cytron, S. J.; Mukherjee, A. K. *Journal of Materials Science*. In situ boron carbide-titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering. **2008**, 43, p. 3569-3576.
93. Bradley, C. C. *High Pressure Methods in Solid State Research*, London, Butterworths, **1969**.
94. Steward, J. W. *El mundo de Alta Pression*, Mexico, Editorial Reverté, **1971**.
95. Bridgman, P. W. Recent Work in the Field of High Pressures, *Reviews of Modern Physics*, 18 (1), **1946**.
96. Bundy, F. P. *Ultra-high Pressure Apparatus*. Physics Reports, Amsterdam, **1998**.
97. Shul'zhenko, A. A.; Stratiichuk, D. A.; Oleinik, G. S.; Belyavina, N. N.; Markiv, V. YA. *Powder Metallurgy and Metals Ceramics*. Formation of polycrystalline boron carbide B₄C with elevated fracture toughness. **2005**, 44, n° 1-2, p. 75-83.
98. Singhal S K; B P Singh *Indian Journal of Engineering & Materials Ciências* Sinterização de carbeto de boro sob altas pressões e temperaturas. **13 de Abril de 2006**, p. 129-134.
99. Villanueva, A. E. L. *Produção de novos materiais carbonáceos por Altas Pressões* (Dissertação de mestrado - UFRGS/PPGF), 325, **2003**.

100. Bose, K.; Wood, R. J. K. *Wear*. Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings. **2005**, 258, p. 322-332.
101. Shipway, P. H.; Hogg, J. J. *Wear*. Wear of bulk ceramics in micro-scale abrasion – The role of shape and hardness and its relevance to testing of ceramic coating. **2007**, 263, p. 887-895.
102. Kussano, Y.; Hutchings, I. M. *Wear*. Sources of variability in the free-ball micro-scale abrasion test. **2005**, 258, p. 313-317.
103. Rutherford, K. L.; Hutchings, I. M. *Surface and Coatings Technology*. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **1996**, 79, p. 231-239.
104. Cullity, B. D. *Element of X-Ray Diffraction*, The Addison-Wesley Publishing Company, Inc., New York, **1977**.
105. Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, New York, **1976**.
106. Skoog, D. A.; Hooler, J. F.; Nieman, T. A. Raman Spectroscopy. In: *principles of instrumental analysis*. Orlando: Saunders College Publishing. **1992**, cap. 18, p. 429-444.
107. Bouchacourt, M.; Thevenot, F. *Journal of the Less-Common Metals*. The melting of Boron Carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase. **1979**, 67, p. 327-331.

ANEXO I: Gráficos de Resistência ao Desgaste Abrasivo.

