

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DE PÓS-COMPÓSITOS DE ALUMINA-  
BORETOS DE ALTA DUREZA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**Valdívio Rodrigues Cerqueira**

**São Carlos - SP**

**2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DE PÓS-COMPÓSITOS DE ALUMINA-  
BORETOS DE ALTA DUREZA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**Valdívio Rodrigues Cerqueira**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**Orientador:** Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

**Co-orientador:** Prof. Dr. Roberto Tomasi

**São Carlos - SP**

**2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C416ss Cerqueira, Valdívio Rodrigues.  
Síntese e sinterização de pós-compósitos de alumina-  
boretos de alta dureza por moagem de alta energia /  
Valdívio Rodrigues Cerqueira. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
140 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2014.

1. Alumínio. 2. Alumina-boretos. 3. Moagem de alta  
energia. 4. Síntese de pós-compósitos. 5. Moagem reativa.  
6. Cerâmica de alta dureza. I. Título.


CDD: 620.186 (20<sup>a</sup>)

## VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Estadual do Maranhão - UEMA. Mestre em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão - IFMA. Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico do IFMA - Campus Imperatriz.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
VALDIVIO RODRIGUES CERQUEIRA  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 04 DE AGOSTO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. MARCIO RAYMUNDO MORELLI  
ORIENTADOR  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Dra. RUTH HERTA GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Dra. ELIRIA MARIA DE JESUS AGNOLON PALLONE  
USP

  
\_\_\_\_\_  
Dra. ANA ANGELICA MATHIAS MACEDO  
IFCE



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa senhora de Fátima por terem possibilitado concluir este trabalho.

Especialmente, a minha família pela paciência e compreensão.

A todos que participaram diretamente deste trabalho, em especial, ao Prof. Dr. Roberto Tomasi pelas orientações e amizade, a Dra. Elíria Pallone e ao meu colega de pesquisa Dr. Juliano Pierri pela colaboração e amizade. Ao Prof. Marcio R. Morelli pelo aceite da transferência de orientação já no final da “jornada”.

Aos professores do mestrado: Dulcina, Ruth e Tomaz, pelo apoio e atenção. Aos Professores Socorro Mendes e Themisthocles do IFMA do campus Imperatriz, pelas correções do texto final com relação à Língua Portuguesa e Inglesa, respectivamente.

Aos funcionários e técnicos do DEMa-UFSCar, em especial aos Técnicos dos Laboratórios de Cerâmica Antônio Binoto e Walter Mariano e, ao “Alemão” da oficina mecânica pelo apoio e colaboração incondicional prestada durante a realização dos trabalhos experimentais.

Aos meus colegas de turma: Cythia, Macambira, Valter, Ociran e Ana Maria pela ajuda e incentivo e, ao amigo Itanajé meu sincero obrigado.





## RESUMO

Este trabalho de tese teve como principal objetivo a obtenção de pós-compósitos de misturas de fases cerâmicas com alta dureza por meio da síntese de moagem de alta energia e caracterização de amostras sinterizadas quanto à dureza. Em uma fase exploratória foram obtidas várias reações aluminotérmicas, a partir de precursores óxidos ou elementares, tais como:  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}^\circ$ ,  $\text{B}^\circ$  e  $\text{C}$ , cujos produtos finais foram os sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - ( $\text{WB}$  ou  $\text{WB}_2$  ou  $\text{W}_2\text{B}_5$ ) -  $\text{TiB}_2$ . Os pós resultantes do processamento de síntese realizado sob diferentes condições foram caracterizados por meio das técnicas: difração de raios X (DRX), densidade real, fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Selecionou-se duas das reações onde os pós obtidos foram submetidos à variação do tempo de moagem em moinho de alta energia e mudança do procedimento de desaglomeração. Amostras dos pós foram conformadas sob pressão uniaxial de 50 MPa seguida de pressão isostática de 200MPa e sinterizadas a 1600 °C, 1650 °C e 1700 °C sob alto vácuo visando à caracterização da evolução microestrutural e valores de microdureza Vickers. Sendo assim, os resultados mostraram que o pó-compósito representado pelo sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{WB}$  -  $\text{TiB}_2$ , sinterizado a 1700 °C permitiram a obtenção de densidades aparentes (% DT) e dureza Vickers, próximas de 99 % e 19GPa, respectivamente. Os melhores resultados caracterizados pela densidade, microestrutura e microdureza foram obtidos pela otimização dos processamentos de moagem em moinho de bolas e com desaglomeração adicional em moinho planetário após moagem de alta energia.



## **SYNTHESIS AND SINTERING OF POWDER COMPOSITE ALUMINA-BORIDES OF HIGH HARDNESS BY REACTIVE MILLING**

### **ABSTRACT**

This work was aimed to obtain powder composite mixtures of ceramic phases with high hardness through high energy ball milling synthesis and characterization of sintered samples in terms of hardness. In an exploratory phase, many aluminothermic reactions were obtained from basic or precursors oxides such as  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}^\circ$ ,  $\text{B}^\circ$  and  $\text{C}$ , whose final products were  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $(\text{WB}$  or  $\text{WB}_2$  or  $\text{W}_2\text{B}_5) - \text{TiB}_2$ . The resulting powders from the processing of synthesis performed under different conditions were characterized employing the following techniques: X-ray diffraction (XRD), real density, X-ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy (SEM). Two reactions were selected, where the powders were subjected to variation of milling time of high energy and disintegration procedure change. Samples of the powder were forming under uniaxial pressure of 50 MPa followed by isostatic pressure of 200MPa and sintered at 1600 °C, 1650 °C and 1700 °C under high vacuum aiming to characterize the microstructural evolution and microhardness Vickers. Thus, the results showed that the composite powder represented by  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WB} - \text{TiB}_2$  sintered at a temperature of 1700 °C allow to obtain apparent densities (% TD) and Vickers hardness, near 99% and 19 GPa respectively. The best results characterized by the density, microstructure and hardness were obtained by enhancing the grinding in ball mill and additional deagglomeration in planetary mill after high energy milling.



## PUBLICAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Cerqueira, V. R., Pierri, J. J., Tomasi, R., Pallone E. M. J. A. **Síntese de pós-compósitos de alumina-boretos de alta dureza por moagem com reação.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 04 a 08 de Novembro, 2012. Joinville - SC - Brasil.

Cerqueira, V. R., Pierri, J. J., Tomasi, R., Pallone E. M. J. A. **Síntese de pós-compósitos de alumina-boretos de alta dureza por moagem de alta energia.** 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica; 5° Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 19 a 22 de maio, 2013. Natal - RN.

Cerqueira, V. R., Pierri, J. J., Tomasi, R., Pallone E. M. J. A. **Síntese de pós-compósitos de alumina-boretos por moagem reativa.** 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica; 19 a 25 de maio, 2014. São Bento Gonçalves - RS.

V. R Cerqueira, J.J. Pierri, M. R. Morelli, E.M.J.A, Pallone, A. A. M. Macêdo, R. Tomasi. **Pós-compósitos de alumina-boreto obtidos por moagem reativa de alta energia**, submetido à revista Cerâmica em 18.09.2014.



## SUMÁRIO

<b>BANCA EXAMINADORA</b> .....	i
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iii
<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>PUBLICAÇÕES E COMUNICAÇÕES</b> .....	ix
<b>SUMÁRIO</b> .....	xi
<b>INDICE DE TABELAS</b> .....	xv
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	xixi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1 Materiais Cerâmicos .....	5
2.2 Materiais Cerâmicos de alta dureza.....	8
2.3 Moagem de alta energia (MAE) .....	16
2.4 Moagem de alta energia (MAE) com reação.....	20
2.4.1 Sistemas $B_4C$ - $TiB_2$ e (WB ou $WB_2$ ou $W_2B_5$ ) - $TiB_2$ .....	22
2.4.2 Sistemas de alta dureza obtidos por moagem reativa.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Materiais .....	29
3.2 Métodos .....	29
3.2.1 Síntese do pó por moagem reativa.....	34
3.2.1.1 Desaglomeração dos pós obtidos .....	34
3.2.1.2 Secagem dos pós após desaglomeração .....	35
3.2.1.3 Conformação dos corpos de prova .....	35
3.2.2 Sinterização em forno de alto vácuo .....	36
3.2.3 Caracterização dos pós após moagem reativa .....	36
3.2.3.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	36
3.2.3.2 Fluorescência de raios-X (FRX) .....	37

3.2.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
3.2.3.4	Determinação da densidade real do pó .....	37
3.2.3.5	Distribuição do tamanho de partículas do pó.....	37
3.2.4	Caracterização dos corpos de prova após sinterizados.....	38
3.2.4.1	Difração de raios-X (DRX) .....	38
3.2.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
3.2.4.3	Ensaio de microdureza .....	38
3.2.4.4	Densidade Aparente .....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
4.1	Estudos Exploratórios.....	41
4.1.1	Obtenção das reações em moinho de alta energia-procedimento padrão (P) .....	41
4.1.2	Sinterização das amostras obtidos a partir das reações A, B, C, D, E, F, G, I e N por processamento padrão (P).....	54
4.1.3	Mudanças nos procedimentos de moagem, desaglomeração, conformação e de sinterização de amostras produzidas com os pós obtidos a partir das reações A, C, B, D, e N.....	57
4.1.3.1	Reação A - Sistema Alumina – Carbetos de boro – Boretos de titânio .....	57
4.1.3.2	Reações do Sistema Alumina – Boretos de Tungstênio – Boretos de titânio .....	61
4.1.3.3	Microscopia de varredura (MEV) do pó C obtido por meio dos processamentos (P) e (P2).....	63
4.1.3.4	Variação nas condições de sinterização das amostras produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio dos procedimentos de moagem (P) e (P2) .....	66
4.1.3.5	Sinterização das amostras sinterizados a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C, D, E, F, G e N por meio dos procedimentos de moagem (P).....	69



4.1.4	Difração de Raio X (DRX) e Microscopia de varredura (MEV) das amostras sinterizadas produzidas com os obtidos a partir das reações D, G e I com o procedimento de moagem padrão (P).....	71
4.1.5	Caracterização dos pós obtidos a partir das reações C e N por rotas diferentes de processamento .....	74
4.1.5.1	Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir C e N por meio do processamento “4S1MPL” .....	80
4.1.5.2	Microscopia de varredura (MEV) da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das C e N.....	86
4.1.5.3	Caracterização por meio de DRX do pó obtido a partir da reação C com adições. ....	92
4.1.5.4	Caracterização por meio de DRX do pó obtido a partir da reação C após formação do pico de ignição. ....	94
4.1.6	Caracterização por meio de DRX dos pós obtidos a partir das reações C e G por meio da moagem de alta energia para diferentes tempos de moagem.....	97
4.1.7	Distribuição do tamanho de partículas dos pós obtidos a partir das reações C e G .....	99
4.1.8	Sinterização, a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo, das amostras produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e G. ....	101
4.1.9	Retração no pó obtido a partir da reação C após sinterização... ..	109
4.1.10	Avaliação microestrutural de amostras sinterizadas produzidas com os pós obtidos a partir da reação C. ....	113
4.1.11	Dureza Vickers das amostras sinterizadas produzidas com os pós obtidos a partir da reação C após sinterização.....	117

4.1.12	Avaliação microestrutural de amostras sinterizadas produzidas como pó obtido a partir da reação G.....	119
4.1.13	Dureza Vickers de amostras sinterizadas produzidas com os pós obtidos a partir da reação G.....	124
5	CONCLUSÕES.....	127
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

## INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Métodos de sínteses (físicos e químicos) utilizados para obtenção de nitretos, carbetos e boretos.....	8
Tabela 2.2: Dureza de alguns sistemas de alta dureza, adaptada da referência1	11
Tabela 2.3: Propriedades de interesse das fases estudadas, de algumas fases comerciais e do Diamante.....	13
Tabela 2.4: Desenho esquemático das estruturas cristalinas das fases e suas principais propriedades .....	15
Tabela 2.5: Tipos de moinhos de bolas de alta energia.....	16
Tabela 2.6: Principais características investigadas e mensuradas em compósitos de alta dureza $B_4C-TiB_2$ e $WB_2-TiB_2$ .....	25
Tabela 3.1: Nome dos reagentes com a pureza e fabricante.....	29
Tabela 3.2: Reações realizadas nesta pesquisa.....	30
Tabela 4.1: Tempos de ignição das reações e densidade real das amostras obtidas após moagem padrão.....	41
Tabela 4.2: Boretos de tungstênio calculados e formados durante as reações	53
Tabela 4.3: Densidade a verde ( $D_v$ ); densidade aparente ( $DA$ ), porosidade aparente ( $PA$ ) e perda de massa ( $PF$ ) das amostras sinterizadas a $1600^\circ C$ . sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações A, B, C, D, E, F, G, I e N por meio do procedimento (P).....	55
Tabela 4.4: Densidade a verde; perda de massa ( $PF$ ) e $DA/DT$ (%) das amostras sinterizados a $1600^\circ C$ sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação A por meio dos procedimentos P e P1 para diferentes pressões de prensagens de conformação... ..	60
Tabela 4.5: Tabela 4.5 Densidade aparente ( $DA$ ) e em percentagem da densidade teórica ( $DA/DT$ ), Porosidade aparente ( $PA$ ) das amostras sinterizadas a $1700^\circ C$ sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio dos procedimentos de moagem (P) e (P2) sob as condições (a) e (b) de queima.....	67

Tabela 4.6: Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade aparente (PA) e Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidos com os pós obtidos a partir das reações F e G por meio dos procedimentos de moagem (P) sob as condições (a) e (b) de sinterização.....	69
Tabela 4.7: Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PF) das amostras sinterizados a 1600°C e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos por procedimento de moagem (P), desaglomerados em moinho de bolas e conformados sob pressão uniaxial... ..	70
Tabela 4.8: Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio de procedimentos diferentes de preparação.....	77
Tabela 4.9: Densidade Aparente (DA) e em percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA), Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e G com 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia após tempo para ignição e desaglomerados em moinho de bolas e moinho planetário ... ..	103
Tabela 4.10: Densidade Aparente (DA) e em percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PF) de amostras sinterizadas 1650°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e G com 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem após tempo para ignição e desaglomerados em moinho de bolas e moinho planetário .....	104
Tabela 4.11: Densidade Aparente (DA) e em percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e G com 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia após tempo de ignição e desaglomerados em moinho de bolas e moinho planetário .....	105

Tabela 4.12: Dureza Vickers das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com pós do pó obtidos a partir da reação C em função dos tempos moagem em moinho de alta energia e procedimentos de desaglomeração.....	118
Tabela 4.13: Dureza Vickers das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação G e em função dos tempos moagem em moinho de alta energia e procedimentos de desaglomeração.....	124
Tabela 4.14: Dureza Vickers e densidade aparente das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação G....	125



## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de fases W-B .....	12
Figura 2.2: Moinhos de alta energia: a) vibratório; b) atrito; c) planetário .....	17
Figura 2.3: Ilustração da interação entre: elementos moedores (bolas) e pó de ferro durante a moagem de alta energia .....	18
Figura 2.4: Tamanho médio dos grãos e micro tensões para pó de ferro em função do tempo de moagem.....	19
Figura 2.5: Diagrama de equilíbrio do sistema.....	24
Figura 3.1: Diagrama de blocos com a metodologia de estudo, indicando os processamentos gerais .....	33
Figura 4.1: Evolução da temperatura com o tempo da reação aluminotérmica A42	
Figura 4.2: Evolução da temperatura com o tempo das reações aluminotérmica B, C, D, E, F, G, I e N obtidas por meio do procedimento padrão (P) .....	43
Figura 4.3: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica A: $3 \text{TiO}_2 + 9 \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 22 \text{Al} = 11 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{B}_4\text{C} + 3 \text{TiB}_2$ .....	45
Figura 4.4: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica B: $3 \text{TiO}_2 + 6 \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{WO}_3 + 22 \text{Al} = 11 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{WB}_2 + 3 \text{TiB}_2$ .....	46
Figura 4.5: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica A: $3 \text{TiO}_2 + 10 \text{B}_2\text{O}_3 + 7 \text{WO}_3 + 38 \text{Al} = 19 \text{Al}_2\text{O}_3 + 7 \text{WB}_2 + 3 \text{TiB}_2$ .....	46
Figura 4.6: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica D: $3\text{Ti} + 4 \text{B}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 + 10 \text{Al} = 5 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WB}_2 + 3 \text{TiB}_2$ .....	47
Figura 4.7: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica E: $\text{Ti} + 3 \text{B}_2\text{O}_3 + 2 \text{WO}_3 + 10 \text{Al} = 5 \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{WB}_2 + \text{TiB}_2$ .....	48
Figura 4.8: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica F: $\text{Ti} + 2 \text{B}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 + 6 \text{Al} = 3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WB}_2 + \text{TiB}_2$ .....	48
Figura 4.9: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica G: $3 \text{TiO}_2 + 8 \text{B}_2\text{O}_3 + 10 \text{WO}_3 + 40 \text{Al} = 20 \text{Al}_2\text{O}_3 + 10 \text{WB} + 3 \text{TiB}_2$ .....	49
Figura 4.10: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica I: $3 \text{TiO}_2 + 8 \text{B} + \text{WO}_3 + 6 \text{Al} = 3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WB}_2 + 3 \text{TiB}_2$ .....	50
Figura 4.11: Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica N: $3 \text{TiO}_2 + 13 \text{B}_2\text{O}_3 + 8 \text{WO}_3 + 46 \text{Al} = 23 \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{W}_2\text{B}_5 + 3 \text{TiB}_2$ .....	51

Figura 4.12: Difratoogramas dos pós obtidos a partir das reações N e C; correspondência entre os picos $WB_2$ e $W_2B_5$ .....	52
Figura 4.13: Difratoograma comparativo dos pós obtidos a partir das reações L e M para o procedimento padrão (P).....	52
Figura 4.14: Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações A, B, C, D, E, F, G, I e N por meio do procedimento (P).....	56
Figura 4.15: Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidos com os pós obtidos a partir das reações A, B, C, D, E, F, G, I e N por meio do procedimento (P) .....	57
Figura 4.16: Difratoogramas dos pós A-P e A-P1 obtidos a partir da reação aluminotérmica A: $3TiO_2 + 9B_2O_3 + 3C + 22Al = 11Al_2O_3 + 3B_4C + 3TiB_{22}$ .....	59
Figura 4.17: Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT) das amostras sinterizados a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação A por meio dos procedimentos P e P1 para diferentes pressões de conformação.....	60
Figura 4.18: Evolução da temperatura com o tempo das reações aluminotérmica B, C e D com mudança na rota padrão de moagem (P2) .....	62
Figura 4.19: Difratoogramas dos pós obtidos a partir reação B com rota padrão de moagem(P) e rota alterada (P2) .....	62
Figura 4.20: Difratoogramas dos pós obtidos a partir da reação C com moagem padrão (P) e rota alterada (P2).....	63
Figura 4.21: Difratoogramas dos pós-obtidos a partir da reação D com rota padrão de moagem(P) e alterada (P2). .....	63
Figura 4.22: Micrografia do pó obtido a partir da reação C por meio do processamento padrão (P) .....	64
Figura 4.23: Micrografia do pó obtido a partir da reação C por meio do processamento (P-2) .....	65
Figura 4.24: Micrografia do pó obtido a partir da reação C por meio do processamento padrão(P) e desaglomerado em moinho de bolas por 24h .....	65



Figura 4.25: Micrografia do pó obtido a partir da reação C por meio do processamento (P-2) e desaglomerado em moinho de bolas por 24h.....	66
Figura 4.26: Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio dos procedimentos de moagem (P) e (P2) sob as condições (a) e (b) de sinterização.....	68
Figura 4.27: Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e Porosidade Aparente (PA) das amostras sinterizados a 1600°C e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C, D, E, F, G, e N conformados sob pressão uniaxial.....	70
Figura 4.28: Difratogramas das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações D, G e I por meio do procedimento de moagem padrão (P).....	71
Figura 4.29: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações D-(a), I-(b) e G-(c) por meio do procedimento de moagem padrão (P), conformados sob prensagem uniaxial.....	73
Figura 4.30: Difratograma dos pós obtidos a partir da reação N para moagem após tempo de ignição de 1,5h(N-P) e de 4,0h(N-P2) .....	74
Figura 4.31: Contaminação, por ferro, dos pós obtidos a partir das reações C e N durante os processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL.....	76
Figura 4.32: Contaminação, por zircônia, dos pós obtidos a partir das reações C e N durante os processamentos: a) 1,5S24MB e b) 4S24MB .....	76
Figura 4.33: Perda de massa (PF) das amostras sinterizados a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N e o teor de ferro contaminante dos pós para os processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL .....	78
Figura 4.34: Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N e o teor de ferro contaminante dos	

pós para os processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL.....	78
Figura 4.35: Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N, por meio dos processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL; g) 4S2MPL.....	79
Figura 4.36: Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio dos processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL.....	79
Figura 4.37: Difractogramas da superfície polida das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio do processamento “4S1MPL”.....	81
Figura 4.38: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio do processamento “4S1MPL”.....	82
Figura 4.39: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio do processamento “4S1MPL”.....	82
Figura 4.40: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó a partir da reação C por meio do processamento “4S1MPL”.....	83
Figura 4.41: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio do processamento “4S1MPL”, .....	84
Figura 4.42: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio do processamento “4S1MPL.....	84

Figura 4.43: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio do processamento “4S1MPL” . . . . .	85
Figura 4.44: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio do processamento “4S24MB” . . . . .	85
Figura 4.45: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio processamento “1,5S24MB” . . . . .	86
Figura 4.46: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio processamento “1,5S24MB” . . . . .	87
Figura 4.47: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da s superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio processamento “4S1MP” . . . . .	87
Figura 4.48: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio processamento “4S1MP” . . . . .	88
Figura 4.49: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da s superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio processamento “1,5S24MB” . . . . .	88
Figura 4.50: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó a verde foi obtido a partir da reação N por meio processamento “1,5S24MB” . . . . .	89
Figura 4.51: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio processamento “4S1MP” . . . . .	89
Figura 4.52: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio processamento “4S1MP” . . . . .	90

Figura 4.53: Dureza Vickers das amostras sinterizadas 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio do processamento “4S1MPL” .....	91
Figura 4.54: Amostras sinterizadas a 1700°C produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N e lixiviados com solução 20% de ácido clorídrico. ....	92
Figura 4.55: Difratogramas dos pós obtidos a partir da reação C com adição de 2% de alumínio metálico, óxido de boro e alumina. ....	93
Figura 4.56: Evolução da temperatura x tempo durante a moagem em moinho de alta energia dos precursores da reação C sem adição e com adição de 2% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	93
Figura 4.57: Difratograma do pó obtido por meio da reação C interrompida logo após a execução máxima do pico exotérmico. ....	94
Figura 4.58: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó obtido a partir da reação C com moagem interrompida logo após a execução máxima do pico exotérmico .....	95
Figura 4.59: Difratogramas dos pós obtidos a partir da reação C para tempos de 1,5h, 3,0h, 5,0h e 8,0h de moagem de alta energia após tempo para ignição. ....	98
Figura 4.60: Difratogramas dos pós obtidos a partir da reação G para tempos de 1,5h, 3,0h, 5,0h e 8,0h de moagem de alta energia após tempo para ignição. ....	98
Figura 4.61: Distribuição do tamanho de partículas dos pós obtidos a partir da reação (C), desaglomerado em moinho de bolas (B) e em moinho planetário (P) após moagem em moinho de alta energia (S) para os tempos: (a)-1,5h, (b)-3,0h, (c)-5,0h e (d)-8,0h.....	100
Figura 4.62: Distribuição do tamanho de partículas dos pós obtidos a partir da reação (G), desaglomerado em moinho de bolas (B) e em moinho planetário (P) após moagem em moinho de alta energia (S) para os tempos: (a)-1,5h, (b)-3,0h, (c)-5,0h e (d)-8,0h.....	101
Figura 4.63: Contaminação por ferro (%) do pó obtido a partir da reação C para 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia e após desaglomeração em moinho planetário.....	106

Figura 4.64: Contaminação por ferro (%) do pó obtido a partir da reação G para 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia e após desaglomeração em moinho planetário .....	106
Figura 4.65: Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C obtido por meio da moagem por 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerada em moinho de bolas (MB).....	107
Figura 4.66: Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e Porosidade Aparente (PA) das amostras sinterizados a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação G obtido por meio da moagem por 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerada em moinho de bolas por 24 horas (MB).....	107
Figura 4.67: Densidade Aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e Porosidade Aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C obtido por meio da moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerada em moinho planetário (MP).....	108
Figura 4.68: Densidade Aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e Porosidade Aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação G obtido por meio da moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerada em moinho planetário (MP).....	109
Figura 4.69: Retração volumétrica x porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho de bolas (MB) .....	110
Figura 4.70: Retração volumétrica x porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho planetário (MP) .....	110

Figura 4.71: Retração volumétrica x porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1650°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho de bolas (MB).....	111
Figura 4.72: Retração volumétrica x porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1650°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho planetário (MP).....	111
Figura 4.73: Retração volumétrica x porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho de bolas (MB).....	112
Figura 4.74: Retração volumétrica x porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho planetário (MP).....	112
Figura 4.75: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....	114
Figura 4.76: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....	115
Figura 4.77: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....	115
Figura 4.78: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....	116

Figura 4.79: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....	116
Figura 4.80: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....	117
Figura 4.81: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....	120
Figura 4.82: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....	120
Figura 4.83: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho Planetário.....	121
Figura 4.84: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 3 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho Planetário.....	121
Figura 4.85: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzidas com o pó obtido a partir da reação G, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho bolas.....	122
Figura 4.86: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó a verde obtido a partir da reação G, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho Planetário.....	122

Figura 4.87: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzidas com o pó obtido a partir da reação G, moído por 3 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho planetário... ..... 123

Figura 4.88: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.....123



## 1 INTRODUÇÃO

A cerâmica, em especial, já há algum tempo é utilizada como material para desempenhar propriedades elétricas e magnéticas que outrora era “exclusivo” de materiais tradicionais. Apesar dos grandes avanços da ciência do estado-sólido e da nanociência, ainda não se conseguiu produzir um corpo cerâmico com elevada resistência ao impacto (altamente *tenaz*) quando comparado à maioria dos metais. O alcance desta característica associada à dureza, ao alto ponto de fusão dos materiais cerâmicos possibilitaria a obtenção de materiais com excepcional desempenho, viabilizando aplicações nas mais diversas áreas. O uso de matérias primas nano-estruturadas tem sido a forma mais frequentemente utilizada para aumentar a densidade, assim como aumentar a tenacidade dos materiais cerâmicos pela introdução de elementos estruturais com dimensões em escala nanométricas.

As matérias primas cerâmicas nanométricas podem ser obtidas por métodos físicos, químicos e/ou mecânicos. Geralmente, os métodos químicos e físicos são complexos e necessitam de elevado controle. Já os métodos mecânicos apresentam-se mais simples e mais rápidos como é o caso da moagem mecânica de alta energia, onde se destaca o método “*macano-químico*” chamado de moagem de alta energia com reação. O método mecânico de processamento possibilita o emprego de equipamentos e materiais precursores acessíveis e por isso, vem se estabelecendo como um processamento viável na produção de uma grande variedade de materiais, tanto entre os metais na obtenção de diversos tipos de ligas, como entre os materiais cerâmicos e compósitos, devido principalmente à formação de partículas nanométricas. No entanto, a obtenção de matérias primas em escala nanométrica, por meio da moagem de alta energia é problemática uma vez que as reações envolvidas são altamente exotérmicas, produzindo pós com grandes e fortes agregados, exigindo longos tempos de moagem após reação.

Na moagem mecânica de alta energia (MAE) comumente são utilizados moinhos do tipo vibratório, de atrito e planetário como podem ser visualizados no próximo capítulo por meio da Figura 2.2.

Esses equipamentos têm como principais diferenças a energia e a frequência de impacto entre os corpos moedores e capacidade volumétrica do frasco para moagem. Estas características e os parâmetros referentes ao tamanho, forma e tipo do frasco, assim como tamanho, tipo, forma e quantidade dos elementos moedores (bolas) são fundamentalmente importantes para obtenção do pó e das suas características finais. A MAE com reação realizada em moinhos de alta energia do tipo vibratório permite que os pós-envolvidos no processamento sejam moídos sem necessidade de nenhum agente de controle, produzindo dispersões finas de fases a partir de reações químicas simultâneas de deslocamento ou troca e reações combinação. Estas reações podem ocorrer, por exemplo, quando óxidos são colocados na presença de agentes redutores durante a moagem. Nesse caso, o alumínio e o magnésio têm sido muito utilizados, sendo que o primeiro dá lugar à alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que, devido suas qualidades como material cerâmico pode ser aproveitada como uma das fases do pó final. Já o segundo, forma óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) que, por ser altamente solúvel, se necessário, pode ser facilmente eliminado por lixívia.

O processamento de pós por MAE com reação é muito eficaz na obtenção de pós compósitos de fases nobres a partir de precursores elementares e de custo relativamente baixo. Como exemplo, podemos citar os pós compósitos de misturas de fases de alta (objeto de estudo desse trabalho) e ultra dureza destinados à produção de ferramentas de corte. Para esse tipo de ferramenta, os materiais cerâmicos apresentam várias vantagens em relação aos outros materiais, pois além da alta dureza possuem estabilidade química, podendo trabalhar em altas rotações e com isso reduzir o tempo de usinagem [1-3].

Um grande entrave para obtenção de pós cerâmicos por MAE com reação, a partir de precursores óxidos por meio de reações oxi-redução, são os produtos formados. Por exemplo, a estequiometria das reações envolvidas assim como a combinação dos reagentes geralmente gera uma fase oxida majoritária e que pode requerer a sua eliminação por processos físico-químicos fazendo com que o processamento do pó pretendido apresente etapas nocivas

ou até mesmo ineficazes quanto à completa eliminação do óxido formado posterior à moagem reativa. No entanto, como mencionado anteriormente, alguns óxidos como é o caso da alumina, que possui elevada dureza, quando sinterizada, pode levar a obtenção de materiais de dureza relativamente alta quando combinada a outras fases de alta ou ultra dureza.

Diversos materiais de alta dureza, geralmente compostos de fase única, são utilizados como abrasivos e ferramentas de corte, como por exemplo, o SiC, WC, TiB<sub>2</sub> e B<sub>4</sub>C. Vários estudos têm sido publicados a respeito de sistemas de fases cerâmicas de alta dureza, onde se pode destacar os sistemas B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, WB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C-TiC, WC-TiB<sub>2</sub>, WC-TiC, ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>, dentre outros como forma de melhorar propriedades dos materiais monolíticos usuais.

Esta pesquisa teve como objetivo obter compósitos de alta dureza formados pelo carбето de boro (B<sub>4</sub>C) ou boretos de tungstênio (WB, WB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) combinados com o diboreto de titânio (TiB<sub>2</sub>) por meio da moagem reativa a partir de óxidos e alumínio metálico. No caso, o sistema B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> por ser amplamente estudado, tendo em vista, as notáveis qualidades individuais das fases monolíticas: a alta dureza do B<sub>4</sub>C e a elevada tenacidade a fratura do TiB<sub>2</sub>; e os sistemas W<sub>x</sub>B<sub>y</sub>-TiB<sub>2</sub>, poucos estudados quando comparado ao sistema anterior, se mostram muito viável tendo em vista que as fases WB, WB<sub>2</sub> e W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> possuem boa solubilidade no TiB<sub>2</sub>, levando a extensivas regiões de solução sólida em altas temperaturas.

De maneira geral, os sistemas destacados, de acordo com a literatura [4, 5,6], possibilitam a obtenção de matérias com elevados valores de dureza sendo que poucos estudos utilizaram como rota de síntese do pó a moagem com reação a partir de precursores óxidos. No entanto, devido ao elevado volume de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gerado após reações seguiu-se a alternativa da obtenção direta dos sistemas do tipo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-X-Y (onde X e Y são fases de alta dureza) no caso, os sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(WB ou WB<sub>2</sub> ou W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>)/TiB<sub>2</sub>, sem utilização de lixívia da alumina, alternativa que até os estudos de revisão bibliográficas realizados não tinham sido encontrados.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Materiais Cerâmicos

Segundo Kingery e colaboradores [7], cerâmica é a arte e a ciência de fazer e manipular artefatos sólidos que têm como componente essencial materiais não metálicos inorgânicos. Esta definição inclui não somente materiais de olaria, porcelana, refratários, produtos cerâmicos estruturais, abrasivos, esmaltes de porcelana, cimentos e vidro, mas também materiais magnéticos não metálicos, ferroelétricos, cristais, vidro-cerâmica, e uma variedade de outros produtos que não existiam até poucos anos atrás, e muitos que não existem hoje [7]. Os materiais cerâmicos se distinguem dos outros materiais pela forma em que os átomos e moléculas estão ligados. Nestes materiais as estruturas de ligações atômicas são, em geral, mais complexas que as dos metais, pois são compostas por pelo menos dois elementos distintos. São formados quimicamente e, fundamentalmente, por ligações iônicas e covalentes, ou seja, as ligações químicas em um material cerâmico não são nem puramente covalente nem puramente iônica, mas uma mistura de ambas [8].

Os materiais cerâmicos são geralmente divididos em dois grandes grupos, os cerâmicos tradicionais e os cerâmicos técnicos ou de engenharia [7, 8]. Normalmente, os tradicionais são obtidos a partir de três componentes básicos, a argila, a sílica e o feldspato [8], podendo assim ser produzidos produtos como tijolos, telhas, porcelanas, louças, refratários, cimentos dentre outros [9]. Os materiais cerâmicos técnicos ou de engenharia, modernamente chamados de cerâmica avançada, podem ser compostos por diversos compostos puros, ou com elevado grau de pureza, tal como o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), o carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ) e o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carbeto de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), Carbeto de titânio ( $\text{TiC}$ ) dentre outros [8]. Podem ser produzidos com estes materiais: ferramentas de corte, dispositivos para motores, filtros, abrasivos, dielétricos e isoladores elétricos, semicondutores, condutores elétricos, supercondutores, cerâmica magnética e outros [9].

Os materiais cerâmicos apresentam uma grande vantagem em relação aos outros materiais devido à alta dureza e boa estabilidade química. Entretanto, apresentam, como maior desvantagem, baixa tenacidade [10,11]. Apesar do esforço para se alcançar maiores valores de tenacidade [12] em materiais cerâmicos, estes são ainda insuficientes, reduzindo suas aplicações técnicas.

A procura pela melhoria das propriedades dos materiais cerâmicos, a exemplo disso, aqueles ditos de fase única, e já difundidos comercialmente, como é o caso da  $Al_2O_3$ , TiC e  $B_4C$ , tem sido estudada por meio da introdução ou combinação de outra (s) fase (s) cristalina (s) ou de inclusões de óxidos ou átomos elementares compondo dessa forma os materiais cerâmicos compósitos. Atualmente, os compósitos de matriz cerâmica de alto desempenho, têm sido desenvolvidos com o intuito de tirar proveito das nanoestruturas [13] e, portanto, a síntese de pós (matérias primas) com elevada área superficial e com estreita distribuição granulométrica é de grande interesse, uma vez que leva a produção de materiais com microestruturas mais refinadas, pois o tamanho de grão pode ser tão reduzido quanto às partículas que são processadas [14,15]. O tamanho de grão reduzido possibilita a obtenção de materiais com melhores propriedades físicas e mecânicas [16,17,18]. Isto implica, por exemplo, na obtenção de materiais cerâmicos mais duros e tenazes. Da mesma forma, as propriedades físicas como as elétricas, magnéticas, ópticas e térmicas, bastante requeridas nos modernos materiais, podem ser também melhoradas. Sendo assim, os materiais nanoestruturados são influenciados fortemente pelas características físicas dos pós, assim como pelas técnicas de processamento empregadas durante a conformação e sinterização [14]. Ainda como uma grande vantagem, da produção de materiais a partir de pós nanoestruturados, é a possibilidade de sinterizá-los a menores temperaturas.

As técnicas utilizadas para a obtenção dos materiais nanoestruturados podem ser alcançadas através de métodos físicos, químicos e mecânicos. Por exemplo, a evaporação-condensação de vapor supersaturado pela evaporação do material é um método físico que pode ser conseguido com o emprego de

feixe de elétrons [19], laser pulsado, *sputtering*<sup>1</sup> ou mesmo aquecimento resistivo [20]. Quanto aos métodos químicos a síntese por combustão em solução, precipitação e síntese por sol-gel se destacam [19, 20,21]. Todavia, a maioria dos métodos físicos e químicos se utilizam de processos de difícil implementação em escala industrial, pois requererem elevado custo e controle do processo [20].

Em escala Industrial, a produção de nanopartículas ou materiais nanoestruturados é pequena, tendo em vista as limitações que vão desde a compreensão de fenômenos envolvidos na escala nanométrica à capacidade e ao custo para produção destes materiais [20]. Vários estudos apresentam as técnicas de síntese e de produção para os materiais nanoestruturados visando à permissão do desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis [15,20,23]. A síntese de matérias primas nanoestruturadas por meio de processamentos mecânicos é uma alternativa interessante para se produzir em escala industrial [24].

A Tabela 2.1 mostra alguns métodos físicos e químicos de síntese bastante utilizados para obtenção de nitretos, carbetos e boretos [22].

---

<sup>1</sup> pulverização catódica

Tabela 2.1 Métodos de sínteses (físicos e químicos) utilizados para obtenção de nitretos, carbetos e boretos [22].

MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CARBETOS, NITRETOS E BORETOS				
Grupo	Método	Variação	Composto	
Físico	Condensação de Gás Destruição por alta energia	Gás Inerte ou vácuo	SiC	
		Gás reativo	TiN, ZrN, NbN, AlN, VN, HfN	
		Moagem	ZrC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , AlN, α-SiC	
		Mechanical Alloying	TiC, ZrC, TaC, WC, SiC, TiB <sub>2</sub> , TiN, BN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , AlN, (Ti,Al)N, (W,Al)C	
Químico	Síntese	Tratamento destrutivo	BN, SiC, TiC	
		Térmica	BN, SiC, Si(C,N), WC-Co, AlN, (Mo,W) <sub>2</sub> C, TiB <sub>2</sub> , TiN + TiB <sub>2</sub> , SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	
		Plasma	TiN, ZrN, HfN, NbN, Ti(C,N), AlN, BN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiC, SiC, WC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + SiC, TiN + TiB <sub>2</sub> ,	
		Auto-propagação	AlN, SiC, MoSi <sub>2</sub> , TaC	
		Eletrólise	WC, WB <sub>4</sub>	
		Descarga elétrica	TiC, TiN	
		Em soluções ou líquidos	Mo <sub>2</sub> C, W <sub>2</sub> C, TiB <sub>2</sub> , SiC	
		Decomposição Térmica	Condensação de precursores	SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Si(N,C), BN, AlN, NbN
			Precursores Gasosos	ZrB <sub>2</sub> , BN, TiB <sub>2</sub> , HfB <sub>2</sub>

## 2.2 Materiais Cerâmicos de alta dureza

Os materiais cerâmicos de alta e ultra dureza têm sido bastante estudados. Os de alta dureza geralmente são à base de carbetos e boretos tais como: carbeto de silício, carbeto boro, cloreto de titânio e carbeto de tungstênio. Matrizes óxidas, como é o caso da alumina e da zircônia, também são alvos. Os materiais cerâmicos ultra duros que possuem dureza próxima à do diamante ( $H_v=115\text{GPa}$ ) [25] podem ser obtidos a partir de elementos como o carbono, boro, nitrogênio e/ou oxigênio, geralmente sob alta pressão e temperatura como é o caso do segundo mais duro material depois do



diamante, o nitreto de boro cúbico-cBN( $H_v=62\text{GPa}$ ) [25]. Esses materiais são difíceis de serem obtidos, pois possuem ligações atômicas muito fortes, estrutura cristalina simples e muito simétrica. Todavia, materiais ultra duros, com estruturas complexas têm sido obtidos como é o caso do boreto de alumínio e magnésio ( $\text{AlMgB}_{14}$ ) [26]. Estudos mostram que materiais ultra duros podem ser obtidos por meio da combinação do carbono, boro, nitrogênio e/ou oxigênio com metais com alta densidade de elétrons de valência como o ósmio (Os), irídio (Ir) ou rênio (Re) [27]. A exemplo disso, para boretos do tipo  $\text{MB}_2$  têm sido encontrados valores elevados de dureza como é o caso do  $\text{ReB}_2$ , pois apresenta ligações covalentes muito fortes e alta incompressibilidade [28,29].

Apesar da possibilidade real de obtenção de materiais de *ultra dureza* os sistemas de alta dureza ainda são intensamente estudados tendo em vista a gama de alternativas de utilização desses produtos e de possibilidades de processamentos mais simples e acessíveis, como é o caso da moagem de alta energia.

Diversas são as matérias primas que possibilitam a obtenção de materiais “duros” genericamente conceituados como aqueles que oferecem “resistência ao risco ou penetração”, no entanto a definição mais adequada é que são materiais incompressíveis e inelásticos resistentes à mudança de forma [30]. Atualmente, peças como ferramenta de corte, pastilhas de freios para diversos tipos de transportes, acabamentos ou peças perfurantes (brocas) para diversas utilizações são produzidos com materiais, tais como: carbetos de silício e carbetos de tungstênio ou de Boro. No entanto, além da necessidade de se produzir materiais mais duros, estes devem oferecer longos prazos de utilização e adequada resistência à fratura em altas temperaturas, características estas que geralmente são pontos críticos para materiais em fase única. A procura da melhoria dessas propriedades para esses materiais é de interesse de diversos pesquisadores que veem a nanociência como uma alternativa.

Os sistemas baseados em matrizes duras como a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , WC,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{WB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$  são alvos de vários trabalhos de pesquisa [6,23, 31,32, 33-40]. Estes sistemas (compósitos cerâmicos) muitas vezes são associados a outra fase

e/ou ao uso de adições de um metal de transição que pode ser Ni, Cr, W, Co, Mo, V, dentre outros.

O carbetto de boro ( $B_4C$ ) depois do diamante e do nitreto de boro cúbico é o terceiro material mais duro [41,42]. Apesar de possuir excelentes propriedades como alta dureza para baixa densidade, alto ponto de fusão, boa estabilidade química, resistência à corrosão, e ainda a capacidade de absorção de nêutrons [42] apresenta dificuldade na obtenção de corpos sinterizados com alta densidade e tenacidade a fratura devido ao seu baixo coeficiente de auto-difusão [43,44]. Todavia, vários estudos comprovam que a adição de uma segunda fase à matriz de  $B_4C$  pode superar estas deficiências [45]. Os compostos  $TiB_2$  e  $TiC$  são frequentemente utilizados como uma segunda fase como forma a melhorar, principalmente a tenacidade a fratura [6,45,46]. A presença de partículas de  $TiC$  também pode influenciar significativamente a cinética de sinterização e a densificação desse material [45]. Quantidades pequenas de alumina associada à matriz de  $B_4C$  atuam como agente densificador e redutor da temperatura de sinterização [43,45,47].

Assim como o carbetto de boro, o diboreto de titânio ( $TiB_2$ ) se mostra um material altamente promissor dentre as matrizes duras, tendo ainda como características marcantes, além da dureza (33GPa), a alta tenacidade à fratura, elevada refratariedade e uma boa resistência à corrosão, podendo ser empregado em peças de alta resistência a abrasão ou como segunda fase para promover reforço em carbettos como  $B_4C$ ,  $SiC$  e outros boretos de metais de transição como o  $NbB_2$ ,  $VB_2$ ,  $MoB_2$  e  $CrB_2$  [6]. Nas duas últimas décadas, vários trabalhos científicos foram publicados a respeito dos sistemas compósitos de alta dureza a partir de boretos e carbettos, [48-52]. A exemplo disto o  $B_4C$ ,  $WB_2$  ou  $W_2B_5$  têm sido combinados com o  $TiB_2$  como segunda fase [46,48,49]. Muito poucas publicações relatam o uso da moagem de alta energia com reação para síntese de pós-compósitos desses sistemas. Isso pôde ser verificado, quando tomado como ponto de partida o trabalho Sferra H. L. [6] que faz um levantamento de vários compósitos cerâmicos de alta dureza obtidos por meio de outros métodos de síntese do pó, conforme mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Dureza de sistemas de alta dureza, adaptada da referência [6].

SISTEMA	DUREZA (GPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6% diamante	25 - 30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15% Nb	20 - 23
B <sub>4</sub> C	40
WB	35
TiB <sub>2</sub>	33
ZrB <sub>2</sub>	30
TiB <sub>2</sub> /AlN	~ 38
TiB <sub>~2</sub>	~ 68
Ti(B, N, C, O) <sub>-1,6</sub>	34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0
54,3%TiB <sub>2</sub> + 45,7%B <sub>4</sub> C	25,5
50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 50%HfB <sub>2</sub>	16,9
B <sub>4</sub> C + 10%(W, Ti)C	29
ZrB <sub>2</sub> + 4%Ni	14,4
ZrB <sub>2</sub> + 41% TiB <sub>2</sub> + 4% Ni	17,7
ZrB <sub>2</sub> +16% TiB <sub>2</sub> + 4% Ni	19,2
ZrB <sub>2</sub> + 5% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	13,4
ZrB <sub>2</sub> + 20% SiC + 5% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	14,6
ZrB <sub>2</sub> + 18% SiC + 3,7% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,2
TiB <sub>2</sub> + 40% WB <sub>2</sub>	22,7
TiB <sub>2</sub> + 2,5%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25,0
28% ZrB <sub>2</sub> + B <sub>4</sub> C	30 - 33
85% ZrB <sub>2</sub> + 15% SiC	21,0
Ti(C, N) + 20mol%WC	19,2
60% B <sub>4</sub> C + 10% TiC + 20% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HRA 88,6
90%B <sub>4</sub> C + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HRA 92
TiB <sub>2</sub>	HRA 93
50% ZrB <sub>2</sub> + 50% TiB <sub>2</sub>	30,4
95% WC + 5% WB	22,6
30% B <sub>4</sub> C + TiB <sub>2</sub>	27,6
50% B <sub>4</sub> C + TiB <sub>2</sub>	26,8

Um aspecto relevante e que merece atenção é que, na Tabela 2.2, consta somente uma (01) publicação para o sistema WB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>. Em seu trabalho inédito, o sistema WB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>, obtido por moagem reativa, apresentou elevados valores de dureza a temperaturas de sinterização relativamente baixas (entre 1600 e 1700°C).

Os boretos  $W_2B$ ,  $WB$ ,  $WB_2$ ,  $W_2B_5$  e  $WB_4$  de alta ou ultra dureza, encontrados de acordo com o sistema binário W-B (Figura 2.1 [53]), são bastante estudados [28,29,54-66], tendo em vista que os mesmos também possuem alta estabilidade química, resistência elétrica a alta temperatura, resistência ao calor e boa condutividade térmica e eletrônica [53,56]. Estes boretos podem ser sintetizados por vários métodos, dentre estes, pode-se destacar a reação em estado sólido, sendo muito apropriado devido à possibilidade do controle estequiométrico dos boretos sintetizados [53].

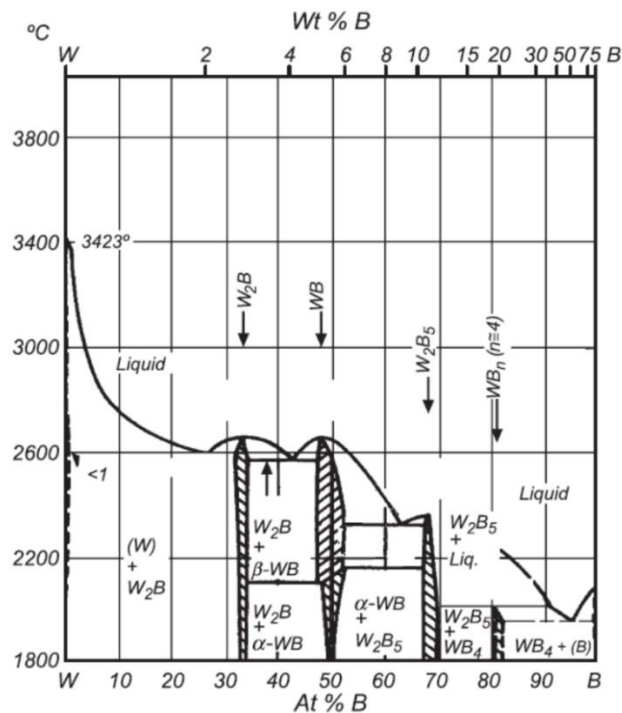


Figura 2.1 Diagrama de fases W-B [53].

A Tabela 2.3 apresenta os valores de dureza, densidade, ponto de fusão, coeficiente de expansão térmica, coeficiente de condutividade térmica, tenacidade à fratura e o tipo de estrutura cristalina das fases de interesse para esta pesquisa e também de outras fases de alta dureza conhecidas comercialmente.

Tabela 2.3 Propriedades de interesse das fases estudadas, de algumas fases comerciais e do diamante.

FASES	PROPRIEDADES						
	Dureza (GPa)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ponto de Fusão (°C)	Coef. de Expansão Térmica x10 <sup>-6</sup> (1/°C)	Coef. de Condutividade Térmica (W/m.k)	Tenacidade à Fratura (MPam <sup>1/2</sup> )	Estrutura Cristalina
B <sub>4</sub> C	35-43 [48]	2.52 [67]	2763/2445 [67]	5,54 [67]	28 [68]	3,5 - 3,6 [67]	Rhomboedral ou hexagonal [69]
TiB <sub>2</sub> [40,70]	25-35	4.5	3225	6,4-9,2	60-120	6,2	Hexagonal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20GPa [71]	3,75-3,95* [71]	2045 [72]	5,4 [71] 5,73 [48]	30-40 [71]	3,0-6,00 [68]	Hexagonal [73]
WB <sub>2</sub>	47,4 [40] 27.7-38,4 [63]	14,15 [65]	~2833 [74]	6,04-9,39 [74]	-	-	Hexagonal [57]
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	21,3 [40] 26 [75]	11,18 [76]	2365 [77]	-	-	-	Hexagonal [61,62]
W <sub>2</sub> B	23,8 [75]	16,0 [61]	2670 [78]	-	-	-	Ortorrômbica ou Tetragonal [61,62]
WB	25.3 – 26,7 [78]	15,3 [61]	2655 [78]	-	-	-	Tetragonal [61,62]
SiC	29 [63]	3,2 [22]	2545 [79]	5,12 [68]	300-500 [79]	3,0–4.2 [22]	Polimorfa [80]
WC	30 [63] 17-36	15,3 [68]	2730-2830 [81]	5,9 [68]	70-125 [68]	2-3,8 [68]	Polimorfa [68]
Diamante [82]	56-115**	3.515	***	1.0	2000	5,3	Cúbica

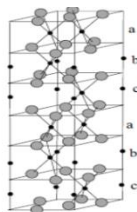
\*(99,6%pureza) \*\*Knoop \*\*\* depende da pressão

Pode-se observar na Tabela 2.3 que para alguns boretos do sistema binário W-B não constam valores correspondentes a algumas das propriedades descritas tendo em vista não ter encontrado estudos a respeito. É importante salientar que muitos dos valores descritos na referida tabela não podem ser considerados fixos e únicos, pois conforme descrevem as próprias referências pesquisadas, os resultados apresentados estão sob “certas” condições, como por exemplo: temperatura e pressão, pureza dos percursos, método de síntese etc.

Na Tabela 2.4, são apresentadas as estruturas cristalinas das fases de interesse e a descrição das principais características com relação às propriedades físicas e mecânicas de alguns sistemas de interesse nesse trabalho.

Tabela 2.4 Desenho esquemática das estruturas cristalinas das fases e suas principais propriedades.

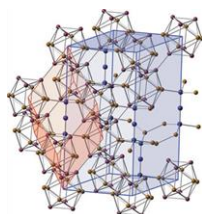
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [83]**



Hexagonal

Alto ponto de fusão  
Alta dureza  
Média tenacidade  
Estabilidade química e térmica

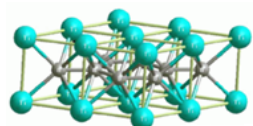
**B<sub>4</sub>C [79]**



Rhomboédrica

Alta dureza  
Resistente ao desgaste  
Baixa densidade  
Baixa tenacidade  
Estabilidade química e térmica

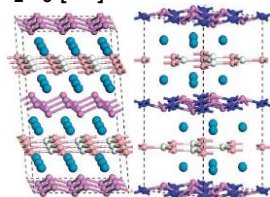
**TiB<sub>2</sub>**



Hexagonal

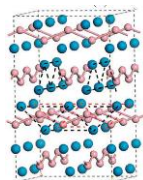
Alta temperatura de fusão  
Alta dureza  
Baixo peso específico  
Alta estabilidade química  
Baixa ductilidade  
Baixa resistência à tração  
Alta tenacidade  
Alta condutibilidade eletrônica

**WB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub> e W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> [67]**



Hexagonal

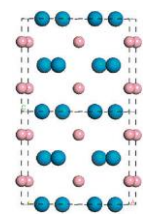
**WB-WB[67]**



Tretagonal

Alta temperatura de fusão  
Alta dureza  
Alto peso específico  
Media ductilidade  
Alta tenacidade

**W<sub>2</sub>B-W<sub>2</sub>B[67]**



Tetragonal

Resistente ao desgaste  
Resistencia elétrica a alta temperatura  
Condutividade eletrônica  
Estabilidade química e térmica

### 2.3 Moagem de alta energia (MAE)

A moagem de alta energia (MAE) como forma de síntese de nanopartículas foi originalmente desenvolvida na metalurgia como um meio de preparar pós que permitissem a fabricação de ligas metálicas homogêneas e resistentes [83-85] e, portanto, conhecida como “mechanical alloying (MA)”.

Este método de síntese, ainda chamado de *mechanical attrition*, tem sido destinado para a preparação de pós para produção de ligas amorfas, materiais supercondutores, ímãs permanentes, ligas superplásticas, compostos intermetálicos, cerâmicas avançadas, etc [83].

Na produção de nanocompósitos tais como carbetos, boretos, nitretos, intermetálicos, cerâmica-cerâmica, *mechanical attrition* tem sido utilizado como rota alternativa [6,24,84].

Os equipamentos utilizados para a MAE são moinhos de bolas (Figura 2.2) especiais em que se destacam os moinhos planetário (*Fritsch and Retsch mills*), vibratório (*Spex mixer*) e os de atrito (*Szegvare Atritor*) [84,85].

A Figura 2.2 mostra imagens desses três tipos moinhos. A Tabela 2.5 adaptada da referência [84] apresenta os três tipos de moinhos de bolas de alta energia e suas respectivas capacidades e velocidade linear [84,85].

Tabela 2.5 Tipos de moinhos de bolas de alta energia [84].

<b>Moinho</b>	<b>Capacidade</b>	<b>Velocidade linear das bolas (m/s)</b>
Vibratório ( <i>sheker</i> )	até 20g	< 3,9
Planetário	até 1000g	< 11,2
Atritor	entre 0,5 a 100kg	< 0,8



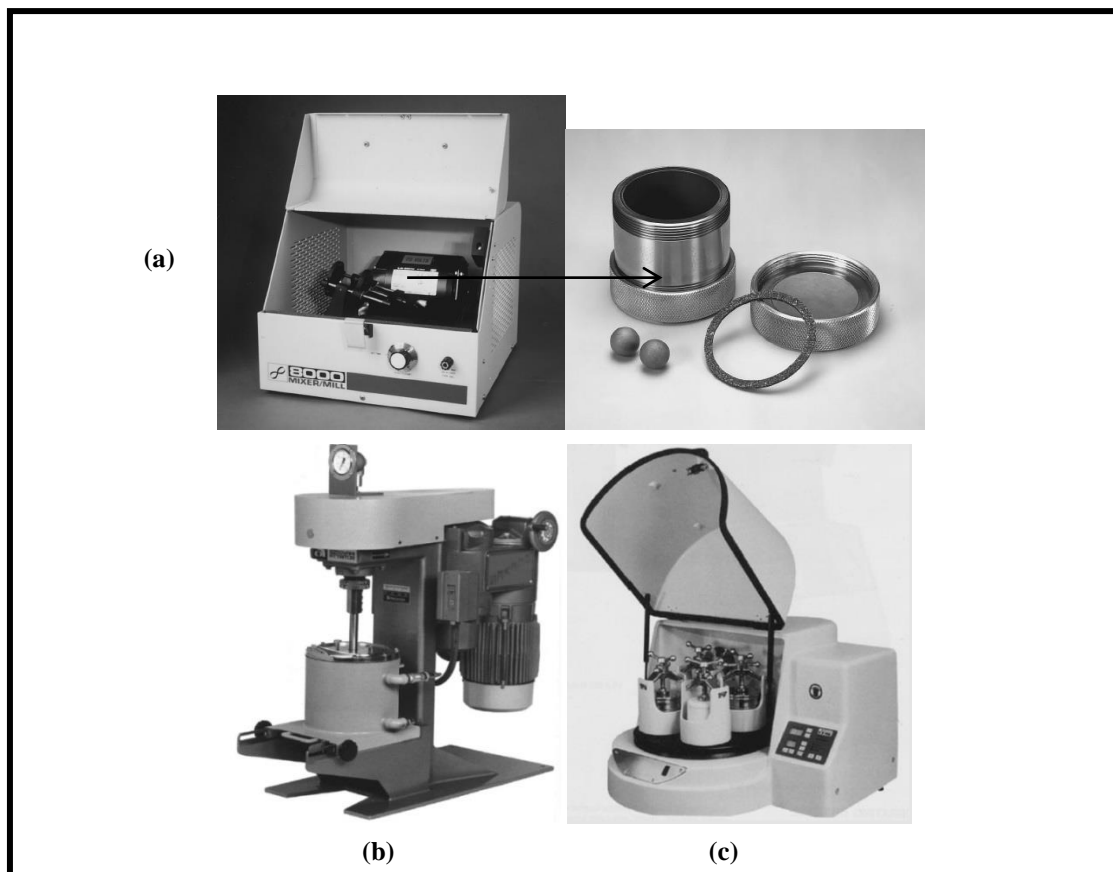


Figura 2.2 Moinhos de alta energia: a) vibratório; b) atrito; c) planetário [85].

Os moinhos de alta energia produzem ação repetida de ruptura ou impactos sobre os materiais processados através das bolas (moedores) em alta velocidade [84], possibilitando um refinamento contínuo do material em moagem. A cinética de transformação de fase durante moagem depende da energia transferida para o pó pelas bolas [84]. A energia transferida é governada por muitos parâmetros: tipo de moinho, densidade e a distribuição do tamanho das bolas, velocidade das bolas, relação bolas-pó, extensão do enchimento do frasco (moinho), tipo de moagem (seca ou úmida), temperatura de moagem e atmosfera [17,84,85]. A energia das colisões dos elementos de moagem sobre o material a ser moído, proporciona altas pressões pontuais que chegam a ser da ordem de 1 GPa [6,86]. A energia de impacto fratura e/ou deforma as partículas, gerando novas superfícies de contato e a maior parcela desta energia é transformada em calor, aumentando a temperatura do sistema.

Portanto, com as colisões o tamanho médio das partículas diminuem, aumentando a área específica de contato, produzindo o aumento da densidade de defeitos na estrutura cristalina dos pós, levando a uma maior mobilidade atômica [6,87]. Na moagem de alta energia a interação entre o material em moagem, os elementos moedores e o moinho (frasco) podem levar à contaminação indesejável do produto final. O grau de contaminação dos produtos está fortemente relacionado o tempo de moagem e tipo do material que compõem os meios de moagem (bolas e frasco de moagem).

As Figuras 2.3 e 2.4, abaixo, ilustram a interação entre os elementos moedores (bolas), pó de ferro e o tamanho médio dos grãos ou cristalitos e micro tensões, respectivamente, em função do tempo de moagem.

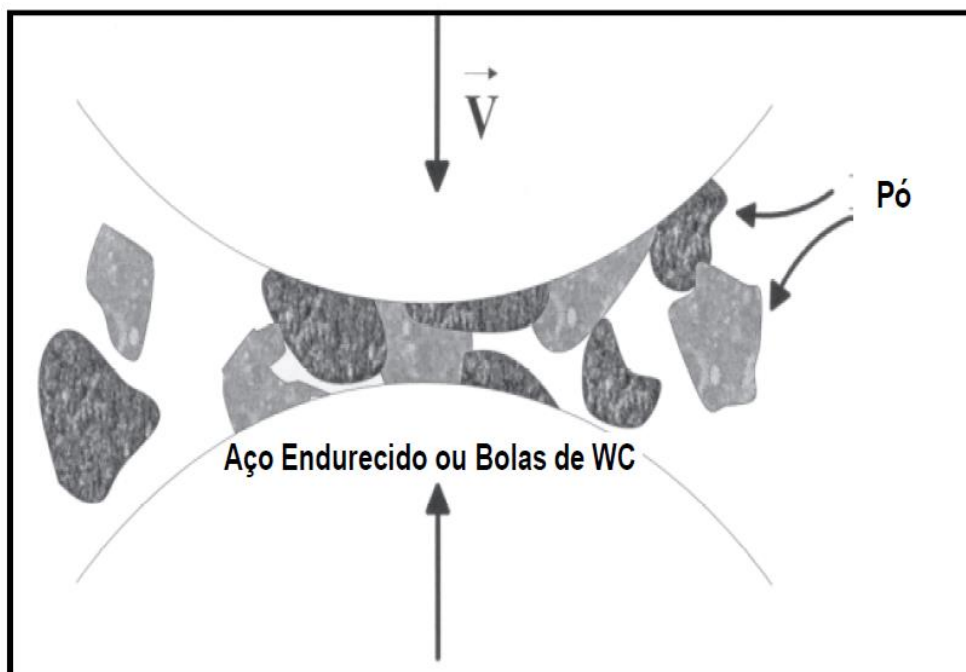


Figura 2.3 Ilustração da interação entre: elementos moedores (bolas) e pó de ferro durante a moagem de alta energia [17].

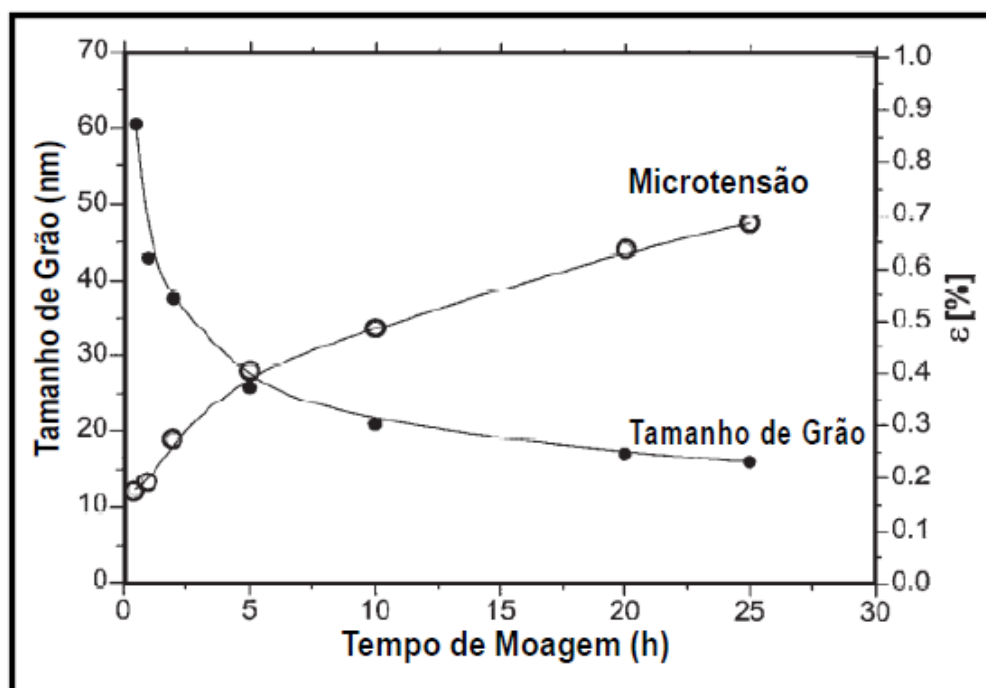


Figura 2.4 Tamanho médio dos grãos e micro tensões para pó de ferro em função do tempo de moagem [17].

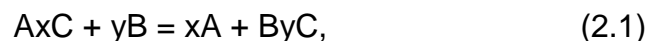
Outro ponto crítico na síntese por moagem de alta energia é a contaminação e/ou reatividade dos reagentes envolvidos com a atmosfera do moinho. Geralmente, a moagem é realizada sob atmosfera de gás inerte (por exemplo, o Argônio), como forma de evitar formação de compostos indesejáveis durante a moagem, mas dependendo dos reagentes envolvidos, é também possível a moagem sob presença do ar ou até mesmo de gases reativos. Agentes de controles do processo podem ser utilizados em fase líquida ou sólida, dependendo da natureza dos pós-moídos [17].

Os atributos que denunciam a positiva utilização da MAE na síntese de pós passam principalmente pela possibilidade de obtenção de pós-finos (a nível nanométricos), sendo assim, se altamente reativos podem formar fases desejadas durante a própria moagem por meio da ocorrência de reações no estado sólido. Na prática, alguns fatores dificultam a obtenção de um material nanoestruturado (ou nanocompósito) a partir do pó sintetizado por moagem mecânica de alta energia (MAE), como por exemplo, a produção suficiente de pó, eliminação da aglomeração ou agregação do pó após a moagem, o alcance

de corpos densos e homogêneos na etapa de conformação dos pós com diminuto tamanho das partículas e, portanto, a minimização do crescimento de grãos na sinterização [88].

#### 2.4 Moagem de alta energia (MAE) com reação

Há dois caminhos para se produzir um pó utilizando moagem de alta energia. O primeiro trata-se da moagem de misturas de pós de fase simples com o controle do nível de fratura e da aglomeração a frio do pó moído [24]. O segundo é a obtenção do pó pelo processo mecânico-químico (MAE com reação) que começa pela moagem de alta energia da mistura dos pós ou compostos precursores que normalmente consiste em mistura de óxidos, cloretos e/ou metais [15]. Estes reagem durante a moagem de forma que o pó de interesse seja formado, podendo ainda ser submetido à lavagem (lixívia) da substância solúvel gerada pela reação e que pode ser um sal, como por exemplo, a obtenção de ferro metálico (Fe) pela moagem de ( $\text{FeCl}_3 + \text{Na}$ ) onde resulta cloreto de sódio (NaCl) de fácil dissolução. Portanto, a síntese mecanoquímica é geralmente baseada na reação de deslocamento apresentada na equação 2.1 [15]:



Onde, Ax e B são precursores, A é o produto desejado e By é um subproduto da reação. Este processo tem sido usado com sucesso para preparar diversos materiais [15].

Segundo Zhang [24], o mundo científico passou a explorar mais criteriosamente a concepção de que as reações em estado sólido podem ser induzidas durante uma moagem de alta energia a partir do trabalho desenvolvido por Schaffer e colaboradores [89] na década de 80. A partir daí, diversos autores têm comprovado a eficácia da síntese de pós por moagem de alta energia (MAE) com reação [90-94]. Este método vem sendo bastante utilizado, principalmente, a simplicidade, custo baixo e equipamentos

acessíveis. Outro aspecto importante é que a MAE com reação pode produzir pós ultrafinos por meio de processamento único. No entanto, na maioria das vezes, nesse processamento, há formação de vários aglomerados e agregados. Estes se diferenciam na forma em que os cristais estão ligados. No caso do estado de agregação os cristais estão mais fortemente ligados entre si e são mais difíceis de serem destruídos [95]. Sendo assim, os aglomerados e/ou agregados devem ser evitados e/ou eliminados, tendo em vista que a presença destes influencia fortemente tanto nas etapas de conformação como na sinterização do pó e exigem maiores temperaturas de sinterização e conseqüentemente ao crescimento de grão [95].

Na MAE, nas colisões entre as bolas e frasco, as partículas do pó experimentam altas taxas de deformação plástica, produzindo complexas redes densas de discordâncias [96], aumentando a quantidade de defeitos internos. O aumento da energia superficial (da energia interna) produzido por meio dos choques das bolas de moagem sobre os pós-reativos dentro do frasco leva a um aquecimento gradual ou abrupto suficiente para haver reação dos pós. Uma reação altamente exotérmica, pode acontecer abruptamente depois de certo tempo de moagem, e uma vez iniciada, esse processo deve ser de forma auto-sustentada [90,92]. As reações auto-sustentadas induzidas por moagem de alta energia acontecem de forma semelhante às reações de sínteses SHS (*Self-Propagating High-Temperature Synthesis* – Síntese propagante a Alta Temperatura [31,32,90]. Estas reações são ativadas pelo calor da mistura do pó reagido a uma certa temperatura. Após esta temperatura de ignição, a reação exotérmica é auto-sustentável e se propaga através de todos os reagentes. Esse tipo de reação é estabelecida em um certo tempo chamado de ignição e pode ser determinado pelo aumento da temperatura nas fronteiras externas da superfície do frasco. Para reações altamente exotérmicas tem sido demonstrado que as temperaturas podem atingir valores próximos a temperatura adiabática da reação (todo calor produzido permanece no pó) [6,90,92]. Portanto, as reações que ocorrem durante a moagem de alta energia são governadas por duas temperaturas, a de ignição ( $T_{ig}$ ) que é a temperatura mínima necessária para que os pós sob moagem possam entrar em combustão

e a outra chamada temperatura crítica ( $T_c$ ) que determina o início da reação, ou seja, o ponto no qual a cinética da reação deixa de ser zero [6,90].

De acordo com Botta e colaboradores [92], o fato de as reações serem altamente exotérmicas, alcançando altas temperaturas em um curto espaço de tempo leva à formação de grandes e fortes agregados policristalinos. No entanto, estes podem ser reduzidos dimensões nanométricas ou submicrométricas por meio de uma nova moagem, mas podendo ser de difícil destruição e, portanto, o conhecimento e o controle do mecanismo durante MAE é importante para prevenção ou redução desta agregação que consequentemente melhora as propriedades físicas do pó produzido. Os referidos pesquisadores também mencionam que uma forma de prevenir a formação destes agregados fortes é baixando a temperatura adiabática da reação e que isso pode ser alcançado com a introdução de um diluente, ou seja, uma adição de uma substância que não irá participar das reações.

#### **2.4.1 Sistemas $B_4C$ - $TiB_2$ e (WB ou $WB_2$ ou $W_2B_5$ ) - $TiB_2$**

O Carbeto de boro ( $B_4C$ ) utilizado como matriz, tendo como segunda fase o  $TiB_2$  ou  $Al_2O_3$  ou até mesmo adições de alumínio metálico tem sido uma forma de melhorar principalmente a tenacidade a fratura desse material. Estudos publicados mais recentemente, tomando como ponto de partida o ano de 2008, foram encontrados: M. Mashhadi e colaboradores, em 2009 e 2010 [43,97], publicaram estudos que mostram o efeito do Al como agente densificador da fase  $B_4C$  na sinterização sem pressão e sob atmosfera de argônio, a 2050 e 2150°C. Obtiveram corpos com densidade acima de 93% com a adição 4% em peso de Al e bons resultados para as propriedades intrínsecas quando comparados à fase  $B_4C$ . X. Yue e colaboradores em 2010 [41], com o objetivo de melhorar a tenacidade à fratura do  $B_4C$ , obteve o composto  $B_4C$ - $TiB_2$  sinterizando com pressão as matérias-primas  $B_4C$ , C e  $Ti(OH)_4$ . As fases, propriedades mecânicas e microestruturas do  $B_4C$ - $TiB_2$  para 43% de  $TiB_2$  foram otimizadas para uma densidade relativa próxima de 100%. Compósitos totalmente densos foram obtidos por S. G. Huang e colaboradores

em 2011 [46], por meio da *pulsed electric current sintering in vacuum* - PECS sob pressão externa máxima de 60 Mpa durante 4 min a 2000 °C. Uma densidade relativa entre 95-97% foi obtida quando aplicada a pressão externa a uma temperatura abaixo de 2000°C. Excelentes resultados para tenacidade, dureza e resistência a flexão foram obtidos para um conteúdo de TiB<sub>2</sub> de 60%. Adições de alumínio em teores de 0 a 5% foram utilizados por Mashhadi e colaboradores também em 2011[98] com o objetivo de verificar os efeitos na sinterização sem pressão de compósitos de B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>. Após a sinterização, foi obtida uma maior contração nas peças ensaiadas e com isso um aumento da densidade relativa final com baixa porosidade, sendo que este efeito foi mais evidente quando Al e TiB<sub>2</sub> são presentes. De acordo com esse estudo, as referidas adições na matriz de B<sub>4</sub>C levaram a um aumento da resistência a flexão, da tenacidade a fratura e a uma densa e refinada microestrutura foi encontrada.

Os boretos de metais de transição como é o caso do tungstênio e titânio apresentam alto ponto de fusão, alta dureza, condutividade térmica e elétrica além de elevada resistência à corrosão e por isso são alvo de interesse industrial, principalmente da indústria automobilística e aeronáutica. No entanto, possuem tenacidade relativamente baixa. Uma forma de melhorar a tenacidade é por meio da formação de solução sólida composta por diferentes diboretos. O sistema WB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>, pouco estudado quando comparado ao sistema B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>, se mostra muito viável tendo em vista que a fase WB<sub>2</sub> possui boa solubilidade no TiB<sub>2</sub>, levando a extensivas regiões de solução sólida em altas temperaturas e a possibilidade de formação de precipitados nanométricos durante o resfriamento. A Figura 2.5 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub> [5].

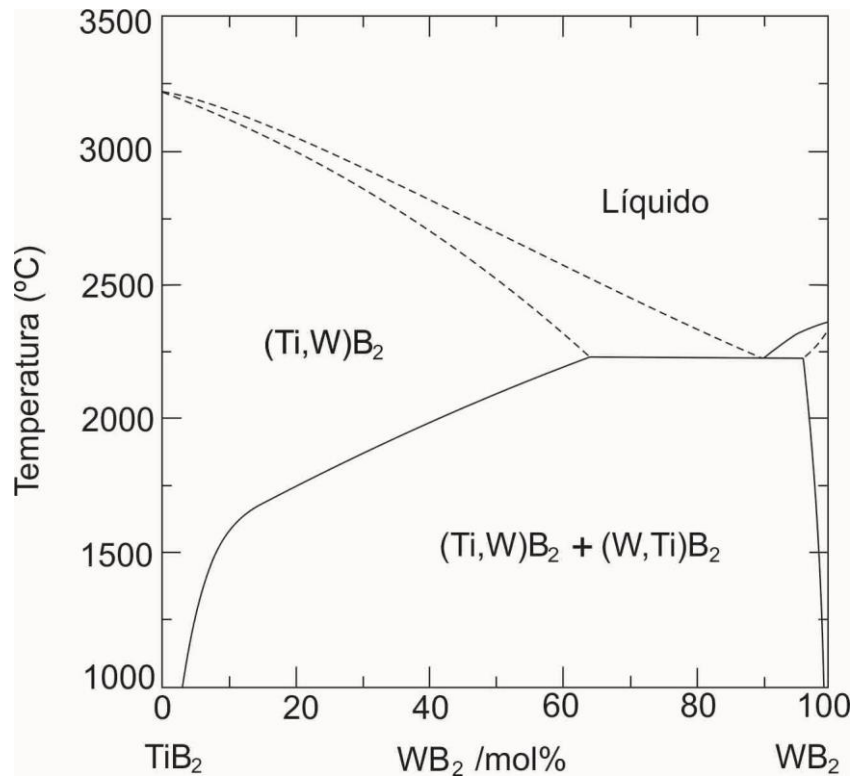


Figura 2.5 Diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$  [5]

Estudos mostram que o tanto o  $\text{TiB}_2$  como  $\text{CrB}_2$  e  $\text{ZrB}_2$  possuem relativa solubilidade em  $\text{WB}_2$  e, vários métodos de obtenção desses sistemas-boretos têm sido investigados: partindo do início do segundo milênio, em 2001, Kaga e colaboradores [34] obtiveram, por SPS (*Sinterização de Plasma Ativado*), compósitos de alta dureza (22,7GPa) com o sistema  $\text{TiB}_2\text{-WB}_2\text{-CrB}_2$ , utilizando para isso reagentes elementares Ti, W, Cr e B. Em 2003 Shibuya e colaboradores [35] utilizaram reagentes elementares para obtenção do sistema  $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$  por meio do IFACS (*Induction Field Activated Combustion Synthesis*). Sistemas de alta dureza, baseados no sistema eutético  $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$ , foram novamente estudados por Shybuia e colaboradores. Em 2007 [31,32], esses estudos verificaram o efeito de pequenas adições de  $\text{Ni}_3\text{B}$  ( $\text{WB}_2\text{-TiB}_2\text{-Ni}_3\text{B}$ ) e  $\text{CoB}$  ( $\text{WB}_2\text{-TiB}_2\text{-CoB}$ ). Para ambos os sistemas foi utilizado a IFACS tanto para a síntese do pó como para consolidação das peças cerâmicas. Os compósitos foram obtidos a partir dos reagentes elementares puros Ti, B, W e Ni ou Co e obtiveram bons resultados quanto à tenacidade a fratura. Nenhuma publicação



a respeito do sistema ( $WB_2$  ou  $WB$  ou  $W_2B_5$ ) –  $TiB_2$  foi localizada após aquele ano.

A Tabela 2.6 apresenta as principais características investigadas e mensuradas em compósitos estudados e referenciados neste trabalho de tese.

Tabela 2.6 Principais características investigadas e mensuradas em compósitos de alta dureza  $B_4C-TiB_2$  e  $WB_2-TiB_2$ .

Sistema	Dureza (GPa)	Resistência a flexão (MPa)	Tenacidade a fratura ( $MPam^{1/2}$ )	Dens. Apar. (%DT)	Método síntese do pó	Método de Confor.	Ref.
93,5% $WB_2-TiB_2$	34,2	-	-	-	MAE <sup>(a)</sup>	PQ <sup>(b)</sup>	[6]
$TiB_2-20\%WB_2$	33,2	-	-	-	MAE	PQ	[6]
$WB_2-TiB_2-Ni_3B$	20	-	7.9	91	IFACS <sup>(c)</sup>	IFACS	[31]
$WB_2-TiB_2-CoB$	22	-	6.0	95	IFACS	IFACS	[32]
$B_4C - 43\%TiB_2$	23,6	506	9,4	99,8	CP <sup>(e)</sup>	PQ	[41]
$B_4C - 60\%TiB_2$	29	867	4.5	95-97	MBE <sup>(d)</sup>	PECS <sup>(g)</sup>	[46]
$B_4C - 30\%TiB_2 - Al$	35	450	6.2	-	MAE	PF <sup>(f)</sup>	[98]

<sup>(a)</sup> Moagem de Alta Energia, <sup>(b)</sup> Pressão a Quente, <sup>(c)</sup> Induction Field Activated Combustion Synthesis, <sup>(d)</sup> Moagem de Baixa Energia, <sup>(e)</sup> Co-Precipitação, <sup>(f)</sup> Pressão a Frio, <sup>(g)</sup> Pulsed Electrical Current Sintering

#### 2.4.2 Sistemas de alta dureza obtidos por moagem reativa.

A redução de precursores óxidos por um metal com a moagem de alta energia vem sendo estudada com frequência. O alumínio-metal mostra-se bastante interessante para isso; quando misturado a componentes óxidos em escala nanométrica é altamente reativo a temperatura ambiente. De acordo com um estudo publicado por Arami e Simchi [99], diversos autores têm utilizado o alumínio como agente redutor de óxidos metálicos. Neste caso, o alumínio (Al) dá lugar a alumina ( $Al_2O_3$ ) que pode fazer parte de ligas e compósitos, melhorando as propriedades das mesmas. Outro metal que tem merecido destaque é o magnésio, como já descrito anteriormente, utilizado por Sferra [6] para sintetizar a partir de precursores óxidos, sistemas de alta dureza. O estudo de Sferra acusa que a eliminação do óxido de magnésio

formado é trabalhosa e que, para os sistemas de alta dureza estudados, a sua retirada na totalidade não foi possível. Além disso, o teor do óxido metálico formado foi muito elevado o que representou na maioria das composições estudadas mais de 50%vol. do pó obtido. Portanto, a utilização do alumínio-metal é oportuna, pois forma a alumina durante a moagem que pode ser aproveitada como uma fase uma vez que apresentam qualidades inerentes às fases de alta dureza.

Poucos estudos foram encontrados que utilizassem a moagem de alta energia com reação para a obtenção de sistemas de alta dureza baseados na fase  $B_4C$  ou ( $WB_2$ ,  $WB$  ou  $W_2B_5$ ) associada ao  $TiB_2$ , principalmente para o sistema  $TiB_2-WB_2$ . Dois trabalhos publicados e estudados durante o levantamento bibliográfico foram fomentadores para a continuidade deste trabalho de tese e merecem destaque. Estes obtiveram por meio da *moagem reativa* o sistema  $Al_2O_3-TiB_2$ . A síntese dos mesmos é apresentada logo abaixo:

- ✓ Mohammad Sharifi e colaboradores (2010) mostraram que após **60 h de moagem** a mistura  $Al/TiO_2/B_2O_3$  reagiu de modo auto-propagante e um nanocompósito de matriz de alumina contendo partículas de diboreto de titânio foi formado ( $Al_2O_3-TiB_2$ ). Após moagem, tamanho de cristalitos inferior a 50nm foi determinado para a alumina e para o diboreto de titânio. A moagem da mistura dos pós foi realizada em um moinho de bolas planetário em temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio. Foi utilizado frasco de aço endurecido com cromo de 150 ml e cinco bolas de aço temperado de 20 mm de diâmetro. A relação peso bola/peso do pó e a velocidade de rotação do frasco foram respectivamente 10:1 e 500rpm [100].
  
- ✓ Khaghani-Dehaghani e colaboradores (2011), obtiveram o mesmo sistema ( $Al_2O_3-TiB_2$ ) estudado por Mohammad Sharifi e colaboradores [101], utilizando o  $H_3BO_3$  (ácido bórico) em substituição do  $B_2O_3$ . Revelam por meios dos cálculos termodinâmicos que a mudança na energia livre de Gibbs na redução

do óxido de boro e óxido de titânio com alumínio é favorável à temperatura ambiente, conseguindo uma reação autossustentável **em 1,5h de moagem**. Em seu artigo menciona o estudo realizado por Mohammad Sharifi e colaboradores [96]. A notável diferença nos tempos de síntese, segundo estes autores, está relacionada com as variáveis de moagem, principalmente, a relação massa bola/reagentes e a velocidade de rotação do frasco. Ele utilizou uma velocidade 20% maior e uma relação massa bola/reagentes 100% a mais daquela utilizada por Mohammad, justificando que a transição de energia de impacto é vital. Considerou que o aumento da velocidade de rotação do frasco representa mais força e conseqüentemente aumento da concentração de defeitos no pó, levando mais facilmente a amorfização; por outro lado, as energias mais altas de moagem podem também produzir mais calor, resultando em cristalização da fase amorfa e que, um equilíbrio entre esses dois efeitos irá determinar a natureza das fases do produto final (com baixo nível de contaminação e apropriadas características estruturais) [101].

Pode-se, portanto, considerar que a moagem de alta energia com reação se constitui em uma alternativa eficaz na síntese de pós de alta dureza. A alta energia de processamento é responsável pela mistura, cominuição e ativação da reação e pela redução dos tamanhos de partículas dos produtos obtidos com possibilidade de alcance de dimensões nanométricas. A possibilidade de reações no estado sólido e o uso de precursores acessíveis e de baixo custo faz deste método um grande candidato para a produção em escala industrial. Contudo, vários aspectos precisam ser esclarecidos e muito deles precisam ser controlados. A formação de aglomerados fortes durante a reação, devido às altas temperaturas associada a esse processo, bem como durante a moagem dos produtos e a dificuldade em se produzir as condições de moagem de alta energia em equipamento de dimensões industriais são desfavoráveis.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

As matérias primas utilizadas para obtenção das reações aluminotérmicas desta pesquisa, estão na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1 Nome dos reagentes com a pureza e fabricante

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Óxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ )	Vetec	99,99
Boro Metálico ( $\text{B}^\circ$ )	Aldrich	99,80
Óxido de Boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )	Aldrich	99,00
Óxido de Tungstênio ( $\text{WO}_3$ )	Alfa Aesar	99,80
Alumínio Metálico em pó ( $\text{Al}^\circ$ )	Alcoa Alumínio S.A	99,8
Titânio Metálico em pó ( $\text{Ti}^\circ$ )	Alfa Aesar	99
Negro fumo ( $\text{C}$ )	*	-

\* Utilizado comercialmente como carga de polímero.

#### 3.2 Métodos

Para a realização dos experimentos de síntese, foram inicialmente testadas reações altamente exotérmicas de redução de óxidos pelo alumínio metálico e reações de combinação, tendo como reagentes de partida as matérias primas relacionadas na Tabela 3.1. As reações químicas foram calculadas, com equilíbrio molar entre reagentes e produtos, de forma a se obter pós cerâmicos com composições do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C-TiB}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(WB ou WB}_2\text{ ou W}_2\text{B}_5\text{)-TiB}_2$ .

Devido ao pequeno número de trabalhos publicados sobre o processamento dos sistemas aqui considerados, a metodologia do presente estudo inclui uma etapa inicial de experimentos preliminares visando obter informações sobre a reatividade, as características dos produtos obtidos e tendo como variável principal a formulação das reações, incluindo diferentes reagentes e a minimização do teor de alumina formada. Para todas as moagens reativas reproduzidas em moinho de alta energia não foi utilizado

nenhum aditivo. As reações estudadas nessa etapa estão apresentadas abaixo na Tabela 3.2, onde também constam as composições de fases esperadas, dadas em percentagem em massa, a densidade real e as respectivas temperaturas adiabáticas calculadas.

Tabela 3.2 Reações realizadas nesta pesquisa

Reação	% Massa calculada dos produtos (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -boreto-TiB <sub>2</sub> )	Densidade real do pó (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura adiabática (°C)
A. 3 TiO <sub>2</sub> + 9 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 C + 22 Al = 11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 B <sub>4</sub> C + 3 TiB <sub>2</sub>	(75–11,1–13,9)	3,8	2054,7
B. 3 TiO <sub>2</sub> + 6 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 WO <sub>3</sub> + 22 Al = 11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 WB <sub>2</sub> + 3 TiB <sub>2</sub>	(57,6–31,7–10,7)	5,25	2563,5
C. 3 TiO <sub>2</sub> + 10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7 WO <sub>3</sub> + 38 Al = 19 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7 WB <sub>2</sub> + 3 TiB <sub>2</sub>	(54,1–40,1–5,8)	5,65	2617,2
D. 3 Ti + 4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + WO <sub>3</sub> + 10 Al = 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + WB <sub>2</sub> + 3 TiB <sub>2</sub>	(55,2–22,2–22,6)	4,9	2773,4
E. Ti + 3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 WO <sub>3</sub> + 10 Al = 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 WB <sub>2</sub> + TiB <sub>2</sub>	(51,5–41,5–7)	5,75	2719,2
F. Ti + 3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 WO <sub>3</sub> + 10 Al = 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 WB <sub>2</sub> + TiB <sub>2</sub>	(52,6–35,4–12)	5,45	2734,4
G. 3 TiO <sub>2</sub> + 8 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10 WO <sub>3</sub> + 40 Al = 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10 WB + 3 TiB <sub>2</sub>	(48,6–46,4–5)	6,12	3204,7
I. 3 TiO <sub>2</sub> + 8 B + WO <sub>3</sub> + 6 Al = 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + WB <sub>2</sub> + 3 TiB <sub>2</sub>	(42,5–28,5–29)	5,24	3193,9
N. 3 TiO <sub>2</sub> + 13 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 8 WO <sub>3</sub> + 46 Al = 23 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4 W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> + 3 TiB <sub>2</sub>	(55,3–39,8–4,9)	5,47	2861,3

Outras duas reações, L e M, foram precedidas como forma de melhor identificação dos picos cristalográficos das fases boreto de tungstênio, sendo a reação L dada pelo equilíbrio molar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + WO<sub>3</sub> + 4 Al = 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + WB<sub>2</sub> e a reação M por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 WO<sub>3</sub> + 6 Al = 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 WB.

No diagrama de blocos da Figura 3.1, são apresentadas as etapas dos procedimentos experimentais. A sequência dos ensaios exploratórios é

representada pelas linhas de conexões tracejadas. Nessa etapa exploratória foi adotado um procedimento padrão para o processo de síntese por moagem de alta energia, realizado com todas as reações. Os detalhes desses procedimentos são apresentados na seção 3.2.1.

Como parte dos ensaios exploratórios, foram realizados experimentos de verificação do efeito de alguns parâmetros de processamento. Assim:

- a) para o pó obtido a partir da reação A foram realizados procedimentos de síntese diferindo do procedimento padrão pelo o tamanho das bolas de moagem: duas bolas de 13mm e três de 11mm (procedimento P1);
- b) para o mesmo pó, produto da reação A, foi realizado um experimento de variação da pressão uniaxial de conformação de 50MPa, 75MPa e 110MPa;
- c) para os pós obtidos a partir das reações B, C e D, a rota de moagem de alta energia foi alterada da seguinte forma: os óxidos reagentes foram primeiramente moídos durante 1,5h em moinho de alta energia, em seguida foram adicionados os reagentes metálicos (procedimento P2).

Com o objetivo de comparação do comportamento na sinterização dos pós obtidos por meio das diferentes reações, além da moagem por 1,5 horas no moinho de alta energia, procedeu-se a desaglomeração por meio de moinhos de bolas convencional. Os pós desaglomerados foram sinterizados sob vácuo às temperaturas de 1600 e 1700°C, sob alto vácuo, após terem sido conformados por prensagem uniaxial na forma de pastilhas cilíndricas (10x3mm). Os corpos contendo os pós obtidos por meio das reações D, G e I sinterizados a 1700°C foram caracterizados por meio da difração de raios-X (DRX) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tendo como referência os resultados dos ensaios preliminares os pós obtidos pelas reações C e N foram utilizados experimentos em que mudanças nos parâmetros de processamento foram planejadas com o objetivo de obter pela sinterização sem pressão, maior densificação e componentes microestruturais (grãos, inclusões ou fases) com dimensões nanométricas. Tais

mudanças nos parâmetros de processamento incluíram: variação no tempo de moagem em moinho de alta energia após tempo de ignição (1,5 e 4,0h); uso de moinho de bola e planetário no processo de desaglomeração; lixívia ácida para eliminar a contaminação dos pós com o ferro das bolas e dos frascos dos moinhos. Os corpos foram conformados por prensagem uniaxial seguidos de pressão isostática e sinterizados sob alto vácuo a 1700°C. Os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio da rota inicial (padrão) e da rota alterada sob duas condições de queima: a) um cadinho recobrimo o cadinho que contém as amostras; b) presença de uma certa quantidade de boro amorfo (pó) no cadinho que contém as amostras. Como parte experimental final deste trabalho, para duas reações, no caso C e G, novos pós foram processados, conformadas por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática e sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C. Os pós foram moídos por 1,5h, 3h, 5h e 8h após a ocorrência da ignição em moinho de alta energia; foram caracterizados por DRX, fluorescência de raios-X (FRX) e distribuição do tamanho de partículas (DTP). Os corpos sinterizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dureza Vickers.

Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados quanto a perda de massa (PF) durante a sinterização, porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA).

A Figura 3.1 apresenta um diagrama de bloco geral, o qual mostra os procedimentos que foram executados neste trabalho.



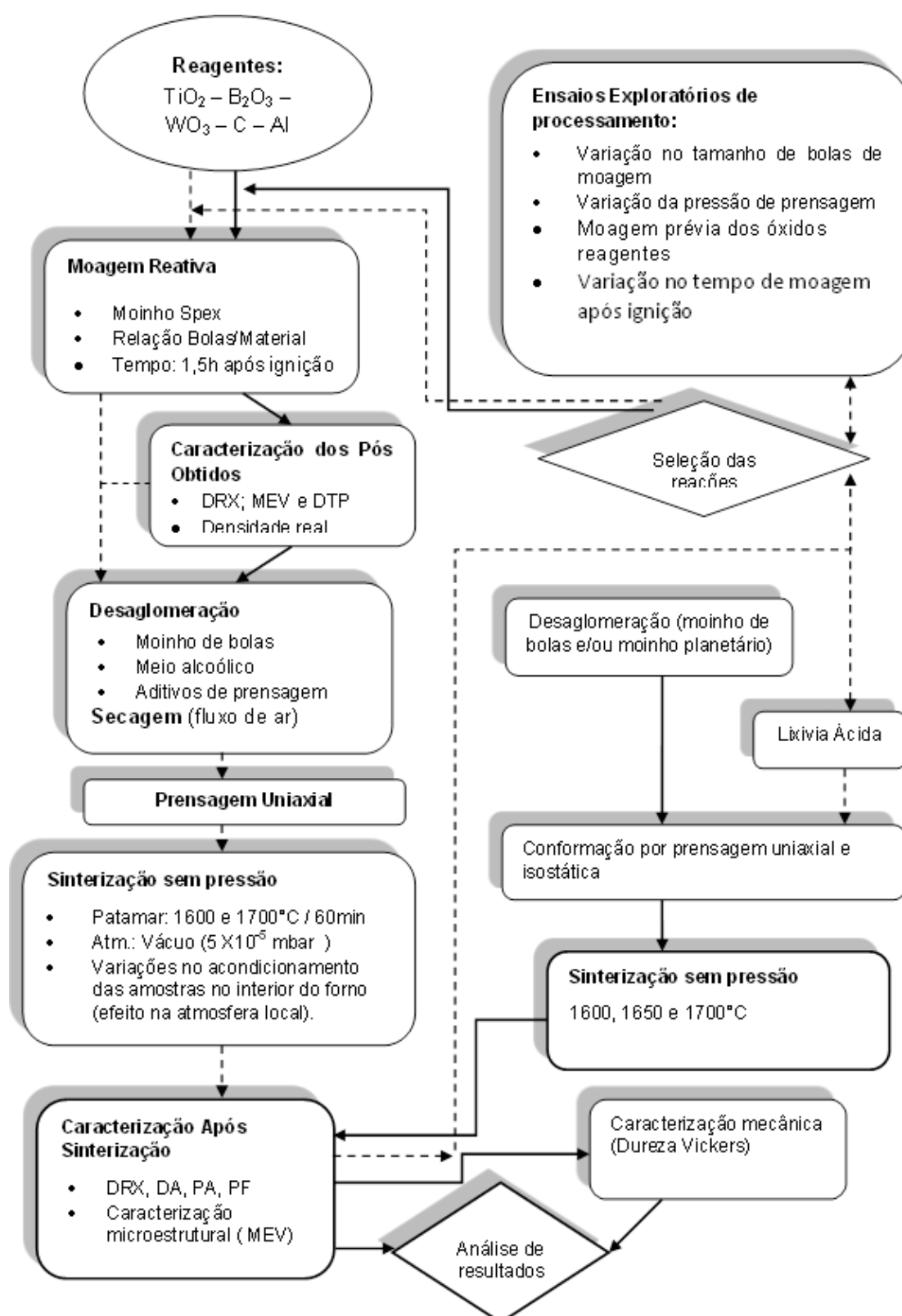


Figura 3.1 Diagrama de blocos com a metodologia de estudo, indicando os processamentos gerais.

### 3.2.1 Síntese do pó por moagem reativa

A síntese dos pós por moagem reativa a partir das reações descritas na Tabela 3.2, foi realizada em moinho de alta energia tipo Spex. Foram usados frascos de aço endurecidos por tratamento térmico para que o desgaste e consequente contaminação por ferro fossem diminuídos. No interior dos reatores, foram usadas cinco esferas de aço com diâmetros de 11 mm, igualmente endurecidas. Foi empregada uma razão de moagem de quatro partes de massa de esferas para uma parte de material reagente (4:1), ou seja, a cada grama de reagente são necessárias quatro gramas de esferas de aço. Após tempo para ignição os pós continuaram sendo moídos por 1,5h. Estes parâmetros de moagem foram chamados de “*padrão (P)*”. Este padrão foi baseado em diversos estudos realizados [90-94]. O processo de moagem foi monitorado de modo a detectar a ocorrência da reação exotérmica, bem como, determinar o tempo de moagem necessário para a obtenção da reação exotérmica, denominado tempo de ignição, a temperatura externa dos frascos de moagem foi mensurada por sensor térmico de infravermelho marca Raytek – Thermalet MID, o qual fica dez centímetros distante do frasco em movimento e coleta dados de temperatura três vezes por segundo.

#### 3.2.1.1 Desaglomeração dos pós obtidos

O processamento de síntese por moagem com reação intrinsecamente gera um pó em alto estado de agregação dos produtos da reação, devido principalmente, às altas temperaturas atingidas no momento da reação e mesmo mantendo por algum tempo a moagem de alta energia, esta tende a produzir forte aglomeração dos pós produzidos. Assim, estes foram desaglomerados em moinho de bolas (frasco de polipropileno) por 24 horas utilizando, inicialmente, elementos de moagem de bolas de zircônia com diâmetro de 5 mm, os frascos de moagem foram preenchidos com as bolas até 55% de seu volume. O meio líquido foi álcool etílico P.A. e o defloculante o PABA (ácido 4-aminobenzóico) empregando-se uma razão de 0,2% em massa

com relação à massa de pó seco. Foi adicionada a mistura 0,5% de ácido oleico 2 horas antes do término da moagem. As condições de carregamento e velocidade crítica do moinho foram calculadas com base nas referências [102,103].

Para os pós obtidos por meio das reações escolhidas para estudo final foram utilizadas bolas de alumina de 5mm obedecendo os mesmos procedimentos de desaglomeração quando da utilização do moinho de bolas.

O moinho planetário foi utilizado como forma de possibilitar maior eficiência na destruição de fortes agregados presentes no pó. Foram utilizados frascos de fundo interno côncavo e bolas de aço endurecido de diferentes diâmetros mantendo uma relação de massa bola/pó de 5:1.

A desaglomeração se deu em meio líquido utilizando-se álcool PA e adição de 0,2% de PABA (ácido para-aminobenzoico). O pó desaglomerado em moinho planetário após secagem foi novamente desaglomerado em moinho de bolas por 12 horas.

#### **3.2.1.2 Secagem dos pós após desaglomeração**

A secagem dos pós foi realizada no interior do moinho de bolas sob fluxo de ar [6,104] comprimido por 8 horas seguida de secagem em estufa a 70°C durante 16 horas, totalizado o processo de desaglomeração e secagem em 48 horas.

#### **3.2.1.3 Conformação dos corpos de prova**

Os corpos de prova, em forma de discos com 3mm de altura e 10mm de diâmetros, foram conformados sob pressão uniaxial ou seguida de pressão isostática. Foram utilizadas pressões uniaxiais de 60 ou 50Mpa e isostática de 200Mpa.

### **3.2.2 Sinterização em forno de alto vácuo**

Inicialmente, os pós reagidos foram sinterizados a temperatura de 1600°C, sem pressão, sob atmosfera de alto vácuo ( $10^{-5}$ mbar). Posteriormente, as amostras dos pós foram sinterizadas tanto a 1650°C como a 1700°C. A curva de queima iniciou com taxa de aquecimento de 5°C/min até 400°C, seguido de patamar de 30 minutos nesta temperatura. Nova rampa foi iniciada com 10 °C/min de taxa de aquecimento até a temperatura de queima com patamar de 60 min. Para isso foi utilizado um forno marca Thermal Technology Inc. (Astro Division) com resistência de tungstênio modelo 1100-4080-W2 com bomba de vácuo marca Alcatel acoplada ao forno. A curva de queima foi mantida para todas as temperaturas de queima.

### **3.2.3 Caracterização dos pós após moagem reativa**

#### **3.2.3.1 Difração de Raios-X (DRX)**

A caracterização das fases formadas resultantes da moagem de alta energia foi realizada por difração de raios-X. As análises foram realizadas em equipamento Siemens modelo 5100 com radiação  $K\alpha(\text{Cu})$  e tensão e corrente, respectivamente, de 40 KV e 40 mA.

Ainda como condição padrão de ensaio, foi utilizada a velocidade do goniômetro de 2°/min no intervalo de ângulos  $2\Theta$  entre 5° e 90° para todos os pós obtidos nos ensaios preliminares.

Para os pós obtidos a partir de reações selecionadas e já conhecidas, estas foram caracterizadas por DRX nas mesmas condições porém em intervalos de ângulos  $2\Theta$  variando de 20 a 70° e 20 a 75°.

### **3.2.3.2 Fluorescência de raios-X (FRX)**

A fluorescência de raios-X foi realizada para quantificar a porcentagem de ferro presente ou outros elementos oriundos da contaminação de frasco e/ou meios de moagem. As análises foram realizadas em equipamento *Shimadzu modelo EDX-720* com radiação  $K\alpha(\text{Cu})$  e tensão e corrente, respectivamente, de 40 KV e 40 mA.

### **3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os pós desaglomerados foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura conduzida em equipamento MEV – Philips XL – 30 FEG visando caracterizar a estrutura dos de aglomerados formados na síntese, a distribuição de fases presentes, tamanho e morfologia das partículas.

### **3.2.3.4 Determinação da densidade real do pó**

A densidade real de um pó quando comparada a densidade teórica é uma ferramenta importante para se avaliar a indiretamente a cristalinidade dos pós e até as fases presentes. A determinação da densidade real foi realizada para os pós obtidos após moagem reativa em picnômetro a Hélio, modelo Accupyo 1330, marca Micromeritics.

### **3.2.3.5 Distribuição do tamanho de partículas do pó**

As análises de distribuição de tamanho de partículas dos pós foram realizadas através do equipamento Particle Size Distribution Analyzer LA-950V2 – Horiba. Os pós foram dispersos em álcool etílico absoluto com índice de refração (R.I) de 1,36, utilizando para isso uma frequência ultrassônica de aproximadamente 2500rpm.

### **3.2.4 Caracterização dos corpos de prova após sinterizados**

#### **3.2.4.1 Difração de raios-X (DRX)**

As análises foram feitas nas superfícies polidas das amostras e os critérios de varredura conforme descrito no subitem 3.2.3.1. Antes do polimento, com pasta de diamante, das amostras nas granulometrias 9 $\mu$ m, 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m, foram utilizadas lixas diamantadas de 45  $\mu$ m e 15 $\mu$ m como forma de planificar as superfícies das amostras.

#### **3.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).**

Na caracterização microestrutural, foram analisadas as superfícies polidas, bem como, superfícies de fratura. As amostras foram recobertas com ouro e analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura conduzida em equipamento MEV – Philips XL – 30 FEG.

#### **3.2.4.3 Ensaio de microdureza**

As análises de microdureza foram determinadas pela técnica de dureza Vickers realizadas em Microdurômetro digital marca Buehler com indentador de diamante usando o mesmo procedimento de preparação das superfícies polidas apresentado no item 3.1.4.1. As cargas utilizadas para análises foram de 500 e 1000g. Os resultados foram obtidos a partir da relação: Dureza Vickers (GPa) = 0,009807HV, onde HV é a dureza Vickers obtida diretamente no equipamento.

#### **3.2.4.4 Densidade Aparente**

As amostras resultantes da prensagem foram analisadas pelo método de imersão (Arquimedes) para determinação da densidade e porosidade

aparentes. Elas ficaram imersas em água destilada durante 24 horas para que a água penetrasse por toda porosidade das amostras. Em seguida, foram feitas as medidas as massas úmidas e imersas logo após, foram secas em estufa a 100°C durante outras 24 horas e a pesagem a seco foi realizada a temperatura ambiente. Todas as dimensões foram mensuradas com auxílio de paquímetro.

As medidas de densidade aparente (DA) dos corpos de prova sinterizados foram obtidas através da técnica baseada no princípio do método de Arquimedes, utilizando a Equação-3.1.

$$DA = \left( \frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \rho_a \quad (3.1)$$

Onde:

$DA$  é a densidade aparente [ $\text{g.cm}^{-3}$ ],  $M_s$  é a massa da amostra seca [g],  $M_u$  é a massa da amostra úmida após ter permanecida imersa em água durante 24 horas [g],  $M_i$  é a massa da amostra imersa em água [g] e  $\rho_a$  é a densidade da água [ $\text{g.cm}^{-3}$ ].





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudos Exploratórios

#### 4.1.1 Obtenção das reações em moinho de alta energia-procedimento padrão (P)

As reações químicas foram realizadas para se obter como produtos finais os sistemas de fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C-TiB}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(WB}_2 \text{ ou } \text{W}_2\text{B}_5 \text{ ou } \text{WB)-TiB}_2$ . Para isso utilizou-se o equilíbrio molar entre os reagentes e produtos. As reações estudadas (Tabela 3.1) estão representadas pelas letras maiúsculas A, B, C, D, E, F, G, I e N. O processo de moagem foi realizado para detectar a ocorrência da reação exotérmica, bem como, determinar o tempo de moagem necessário para a obtenção do início da reação (tempo para ignição). A Tabela 4.1 apresenta o tempo de ignição para duas moagens aleatórias das referidas reações para o processamento de moagem padrão (P) e a densidade real do pó, obtida por meio do picnômetro *a hélio*.

Tabela 4.1 Tempos de ignição das reações e densidade real das amostras obtidas após moagem padrão.

Reação	Tempo de ignição ( $t_{ig}$ )* (min)	Densidade do pó após moagem ( $\text{g/cm}^3$ )
A-P	167	3,31
B-P	3,0/4,38	5,07
C-P	2,97/6,30	5,27
D-P	9,40/14,87	4,69
E-P	6,37/3,97	5,17
F-P	14,03/8,03	4,78
G-P	1,05/3,25	5,76
I-P	4,47/6,87	4,91
N-P	2,38/6,22	5,16

\*Tempos referente ao monitoramento da variação temperatura x tempo para duas carga aleatórias de moagem, exceto para a reação A. \*\*obtida por picnômetro a Hélio, modelo Accupy 1330, marca Micromeritic.

A reação A tem como produtos finais a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbeto de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ) e diboreto de titânio ( $\text{TiB}_2$ ). O tempo de ignição para o procedimento padrão de moagem (P) para esta reação é bastante elevado quando comparado às demais reações. De acordo com a Figura 4.1 o tempo de ignição da reação A foi de 167 minutos, ocorrendo de forma sustentada e auto-propagante com temperatura adiabática provavelmente acima de  $2000^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{ab(calculada)}} = 2054,7^\circ\text{C}$ ). A Figura 4.1 apresenta a evolução da temperatura com o tempo de ignição da reação.

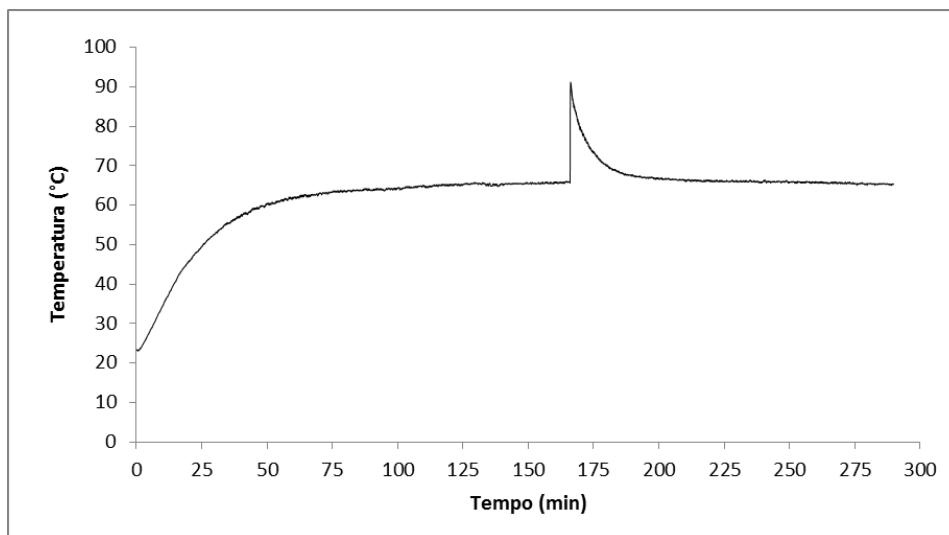


Figura 4.1 Evolução da temperatura com o tempo da reação aluminotérmica A.

Diferentemente da reação A, as demais reações (B, C, D, E, F, G, I e N) foram calculadas para formar boretos de tungstênio ( $\text{WB}$  ou  $\text{WB}_2$  ou  $\text{W}_2\text{B}_5$ ) como um dos produtos finais. Estas reações apresentaram tempos de ignição curtos, variando entre 1 e 15 minutos relativamente baixo com relação à reação A. As curvas “tempo versus temperatura” das reações B, C, D, E, F, G, I e N obtidas por procedimento padrão (P) são mostradas na Figura 4.2. Esta figura mostra o desenvolvimento térmico em função do tempo medido para uma moagem aleatória, tendo em vista que os tempos para ignição não são reproduzidos para outras moagens para uma mesma reação como pode ser

verificado, por meio da Tabela 4.1, para duas moagens realizadas. Todas as reações ocorreram de forma sustentada e auto-propagante com temperatura adiabática acima de 2500°C (ver valores calculados na Tabela 3.2). Segundo a literatura, uma reação com auto-propagação deve ter valor da temperatura adiabática superior a 1527 C° (1800 K) [55]. Apesar de se tratar de reações aluminotérmica, a temperatura adiabática não apresentou nenhuma correlação com o tempo de ignição das mesmas [24].

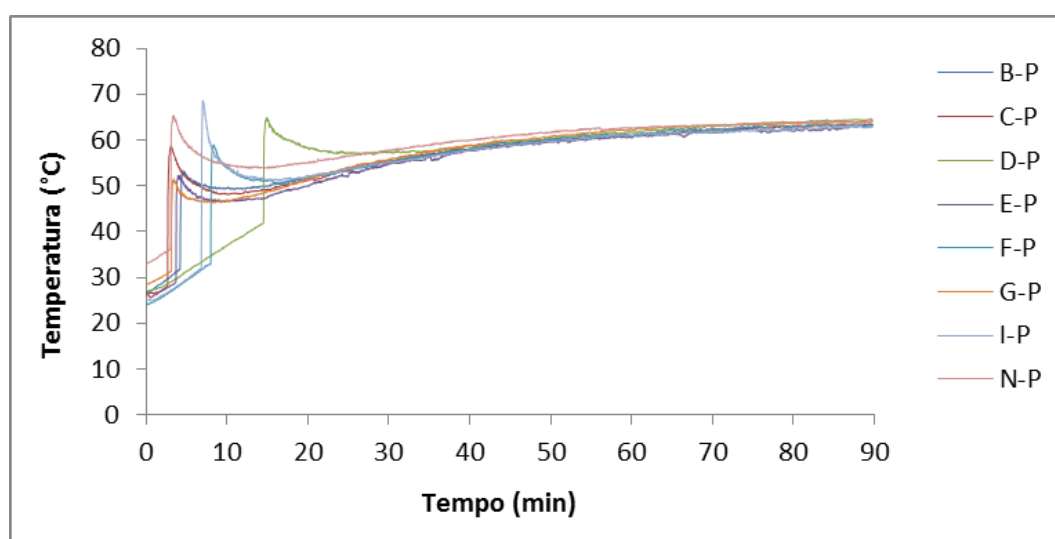


Figura 4.2 Evolução da temperatura com o tempo das reações aluminotérmica B, C, D, E, F, G, I e N obtidas por meio do procedimento padrão (P).

Observa-se por meio da Figura 4.2, que os picos são decorrentes de reações abruptas que é típico de uma reação auto-propagante. O início do pico é bem definido e o tempo de moagem necessário para que ocorra é tomado como o tempo para ignição ( $t_{ig}$ ) que, para condições experimentais mantidas constantes, pode ser associado a características dos pós reagentes, em particular a pressão parcial de oxigênio de equilíbrio das reações de redução envolvidas e as características físicas dos pós reagentes que são determinantes no comportamento destes no processo de moagem. Também é evidente a diferença entre os  $t_{ig}$  das reações que envolvem apenas reagentes óxidos (B, C, G e N) e as que incluem o Ti ou o B (D, E, F e I).

Considerando a sequência de ocorrência de reações iniciais previstas entre os reagentes e que participam diretamente da ignição são as de redução e, portanto, não seria esperado um efeito significativo dos reagentes metálicos no  $t_{ig}$ . A redução do  $WO_3$  é a que apresenta maior pressão parcial de oxigênio de equilíbrio sendo, portanto, a primeira a ocorrer e responsável pela ignição. Por outro lado, como se verifica na Tabela 3.1, as quantidades de  $WO_3$  entre os reagentes das reações envolvendo apenas reagentes óxidos são significativamente superiores às quantidades de  $WO_3$  entre os reagentes das reações envolvendo reagentes metálicos. Os reagentes metálicos participam das reações de formação dos boretos nas altas temperaturas que são rapidamente atingidas após a ignição, como demonstram os altos valores das temperaturas adiabáticas calculadas para as reações, apresentadas na Tabela 3.1 no capítulo anterior.

A Figura 4.3 mostra o difratograma do pó-obtido pela reação aluminotérmica A. Observa-se que os picos característicos para  $Al_2O_3$  e  $TiB_2$  são bem definidos, indicando fases bem cristalinas. Por outro lado não se observa traço da presença de  $B_4C$ . Essa fase pode não ter se formado, o que pode ser consequência da baixa temperatura adiabática da reação como um todo, juntamente como o fato de ser, a formação de  $B_4C$ , uma reação de combinação direta. Também não está descartada a possibilidade de ter ocorrido a formação de tal fase, mas que não é identificada devido ao baixo grau de cristalização e à baixa intensidade relativa dos seus picos [48], que no presente caso tem os dois mais intensos coincidentes com os dois mais intensos da alumina.

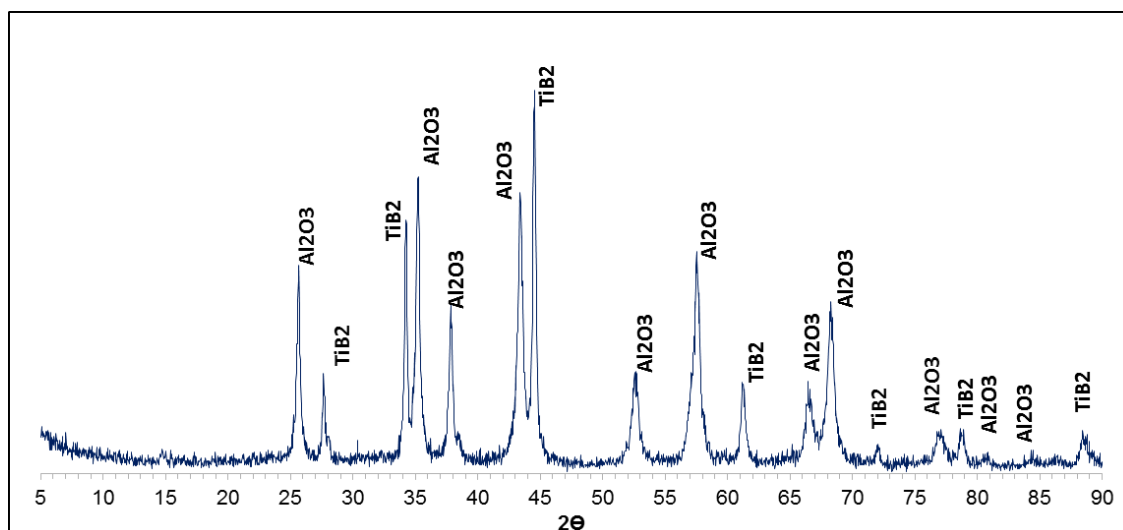


Figura 4.3 Difratoograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica A:  $3 \text{TiO}_2 + 9 \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 22 \text{Al} = 11 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{B}_4\text{C} + 3 \text{TiB}_2$ .

Os difratogramas individualizados dos pós obtidos por meio do procedimento padrão (P) a partir das reações B, C, D, E, F, G, I, e N são representados pelas Figuras 4.4 a 4.12. A ocorrência das reações é confirmada pela ausência de fases reagentes, no entanto, nos produtos das reações são identificadas as presenças de misturas de fases de boreto de tungstênio, combinando a fase correspondente à relação W:B dada pela estequiometria da reação com outras fases de boreto de tungstênio contendo menor proporção de boro. Isso pode ser um indicativo de que as reações ocorridas não atingiram o equilíbrio e a completa homogeneização, considerando a velocidade em que ocorrem e a complexidade do diagrama de fases W–B nas altas temperaturas que devem ser atingidas para que ocorram as reações auto-propagantes obtidas. Foram estudadas duas outras reações, designadas pelas letras L e M com o objetivo de obtenção das outras reações, destinou-se a melhor identificação dos picos característicos dos boretos obtidos por meio das demais reações e, portanto, são descritas somente no final deste sub-capítulo como pode ser visto por meio da figura 4.13.

A Figura 4.4 apresenta o DRX do pó obtido a partir da reação B e mostra que a maioria dos picos cristalinos destacados corresponde a uma das fases calculadas para o produto da reação. Como mencionado, para esta reação, o boreto de tungstênio calculado é  $\text{WB}_2$  e apresenta poucos picos com

baixíssima intensidade e por tanto não identificado na referida figura. No entanto, há a formação do boreto WB, apresentando picos intensos, que pode ser explicada não combinação de todo o boro calculado e, portanto, é o boreto majoritário no pó obtido.

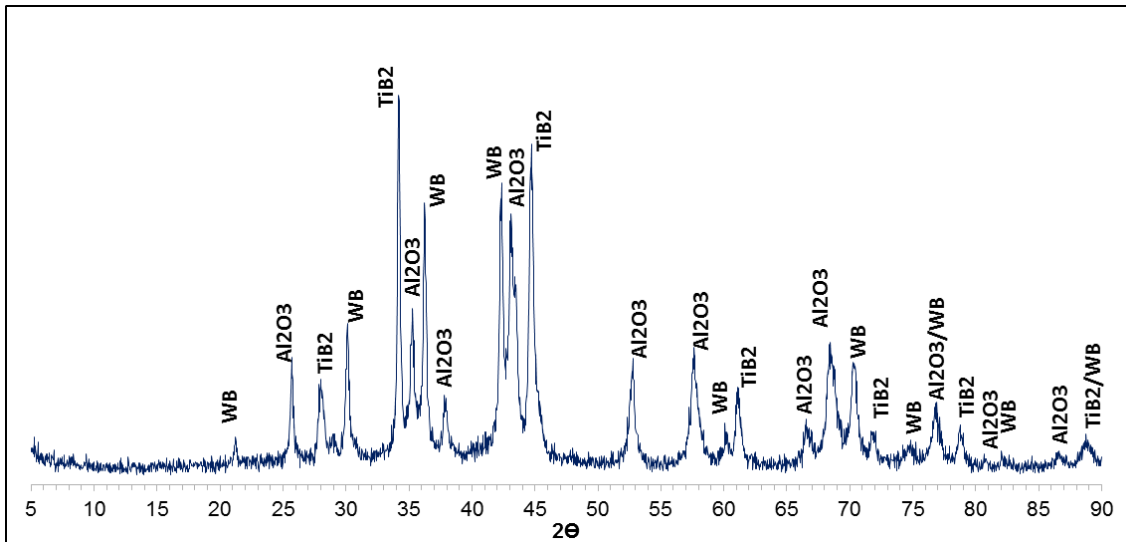


Figura 4.4 Difratoograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica B:  $3 \text{TiO}_2 + 6 \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{WO}_3 + 22 \text{Al} = 11 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{WB}_2 + 3 \text{TiB}_2$ .

A Figura 4.5 mostra que a reação C apresenta todas as fases calculadas, mas também apresenta a fase WB evidenciando novamente uma possível não combinação de todo o boro calculado.

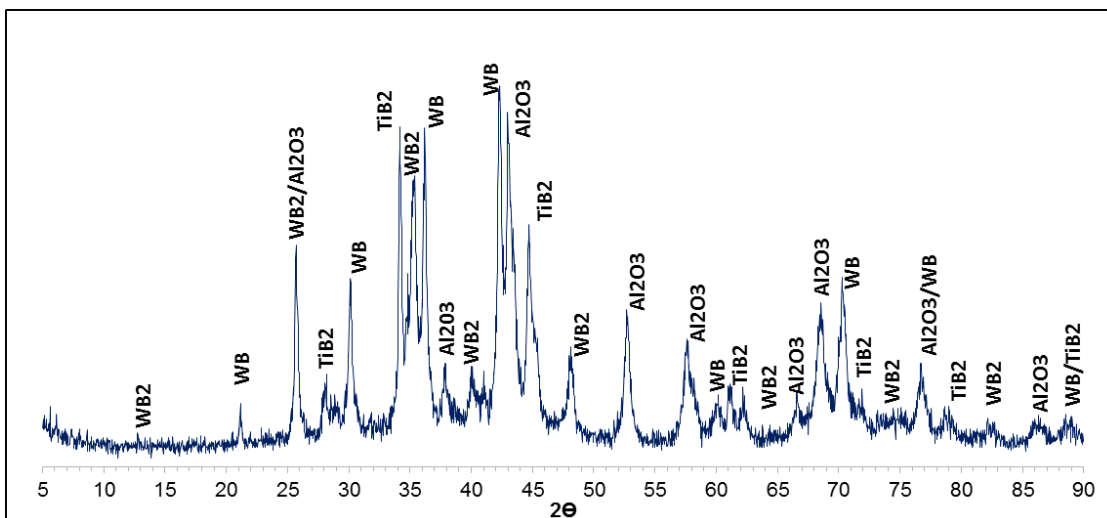


Figura 4.5 Difratoograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica A:  $\text{TiO}_2 + 10 \text{B}_2\text{O}_3 + 7 \text{WO}_3 + 38 \text{Al} = 19 \text{Al}_2\text{O}_3 + 7 \text{WB}_2 + 3 \text{TiB}_2$ .

A Figura 4.6 mostra o difratograma da reação D. Esta reação, diferentemente das reações anteriores, foi calculada para ter em seus produtos uma maior porcentagem em volume de boreto de titânio para menores volumes de alumina. Para isso, foi utilizado titânio metálico como reagente em substituição do óxido de titânio.

Apesar das diferenças, que resultam em picos mais intensos de  $TiB_2$ , observa-se a presença das mesmas fases cristalinas presentes nos produtos das reações B e C com a presença majoritária do WB entre as fases de boreto de tungstênio. Também não se verifica formação  $WB_2$  e tão pouco a presença de  $WO_3$  e Ti possivelmente não reagido.

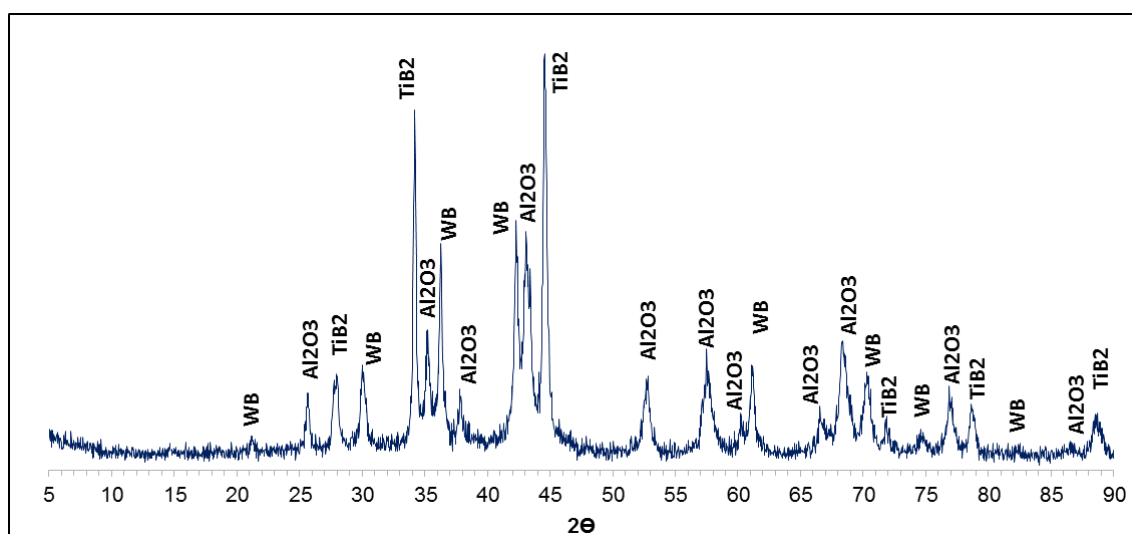


Figura 4.6 Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica D:  $3Ti + 4 B_2O_3 + WO_3 + 10 Al = 5 Al_2O_3 + WB_2 + 3 TiB_2$ .

Os difratogramas dos pós obtidos por meio das reações E e F (Figura 4.7 e 4.8) mostram resultados similares quando comparados aos das reações C e B, respectivamente. O diferencial das reações B e C para E e F é o uso do titânio metálico em substituição do óxido de titânio.

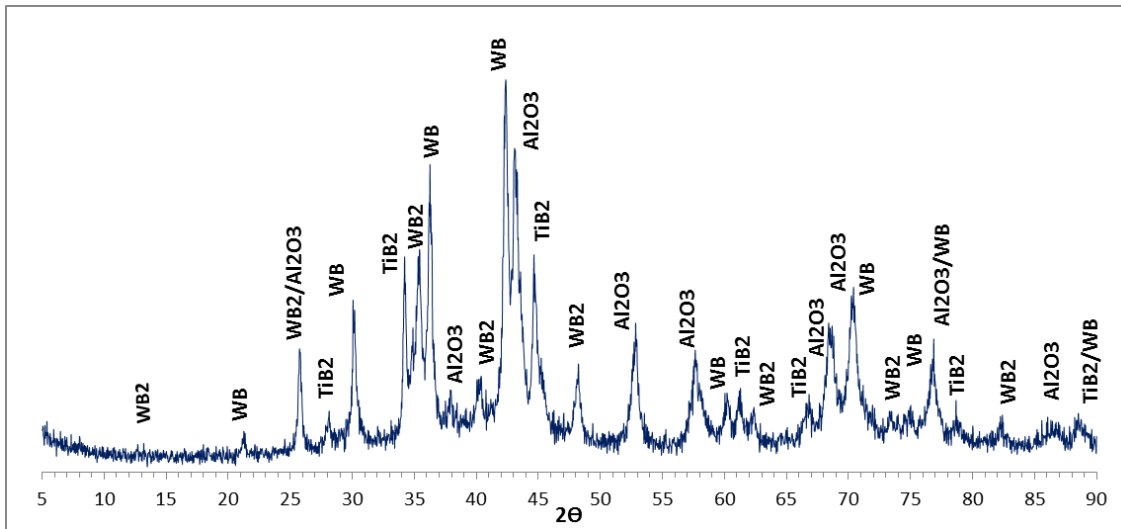


Figura 4.7 Difratoograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica E:  $\text{Ti} + 3 \text{B}_2\text{O}_3 + 2 \text{WO}_3 + 10 \text{Al} = 5 \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{WB}_2 + \text{TiB}_2$ .

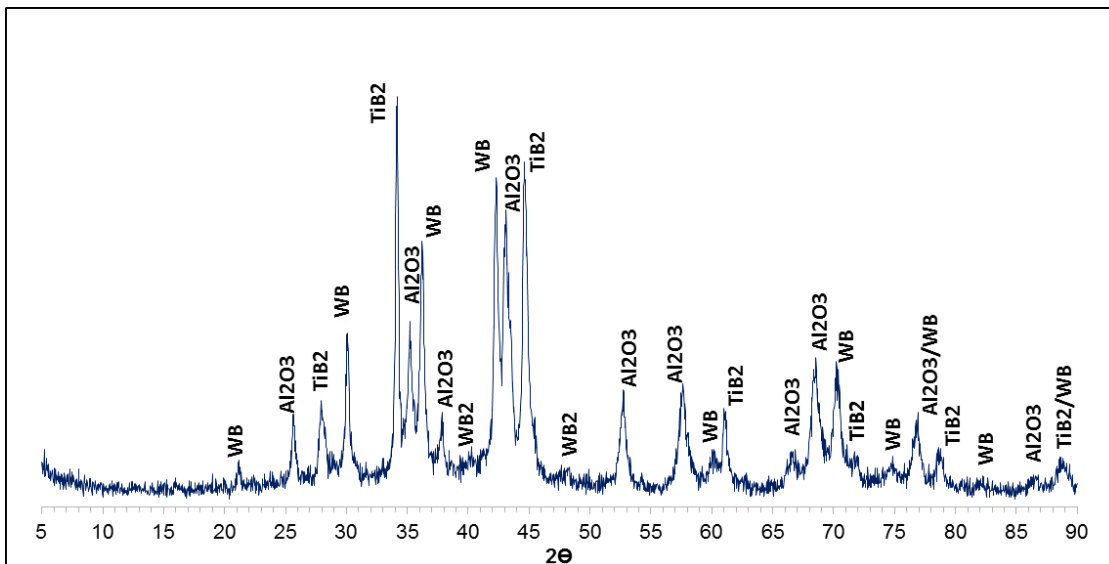


Figura 4.8 Difratoograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica F:  $\text{Ti} + 2 \text{B}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 + 6 \text{Al} = 3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WB}_2 + \text{TiB}_2$ .

A reação G apresenta um diferencial em relação às reações anteriores, pois tem o boreto de tungstênio WB como um dos produtos calculados. A Figura 4.9 mostra que o pó obtido a partir dessa reação apresentam as fases calculadas e, diferentemente de todos os outros pós obtidos a partir das reações anteriores acusa também traços do boreto  $\text{W}_2\text{B}$  com  $2\theta$  bem característicos porém com baixíssima intensidade. Observa-se a ausência de



picos de DRX correspondentes ao  $TiB_2$ . Nessa reação, a porcentagem em massa de  $TiB_2$  que pode ser esperada, considerando a estequiometria, em torno de 5%, é muito próxima, por exemplo, às das reações C e N. Para estas, no entanto, os picos de DRX do  $TiB_2$  estão presentes. A principal diferença da reação G com relação às outras é a maior proporção de tungstênio com relação ao boro, com maior quantidade relativa de óxido de tungstênio como reagente. Uma decorrência disso é a maior temperatura adiabática dessa reação. No diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $TiB_2 - WB_2$  (Figura 2.5), pode-se verificar que na extremidade esquerda, de baixos teores de  $TiB_2$ , indica o aumento, com a temperatura, da solubilidade deste no  $WB_2$  e a formação de fase líquida a uma temperatura de eutético de aproximadamente  $2250^\circ C$ . Considerando a alta temperatura adiabática da reação, a formação de fase líquida é muito provável e o resfriamento rápido dos produtos da reação durante a moagem pode explicar a ausência do  $TiB_2$ .

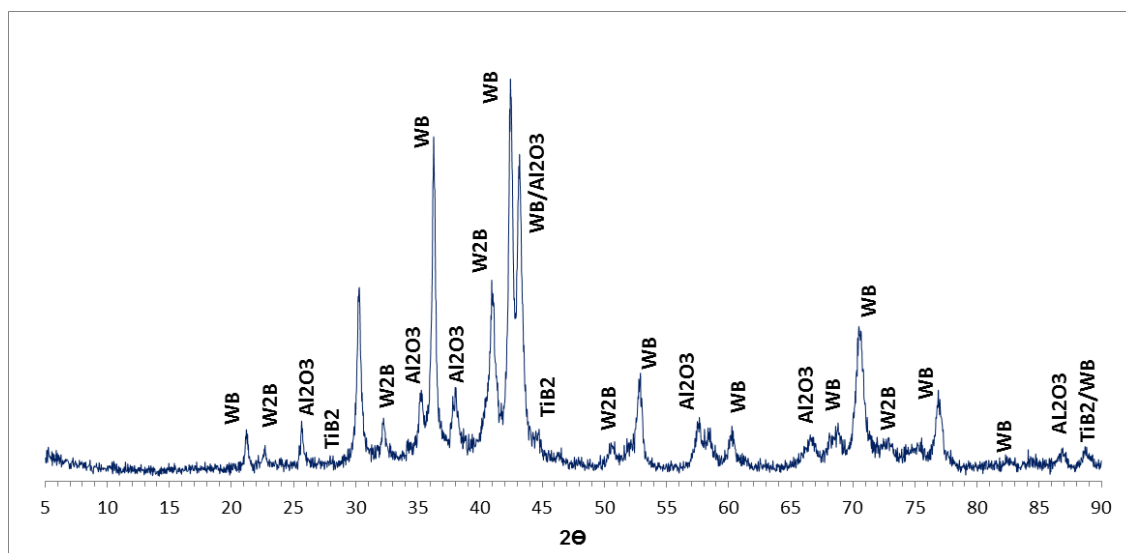


Figura 4.9 Difratoograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica G:  $3 TiO_2 + 8 B_2O_3 + 10 WO_3 + 40 Al = 20 Al_2O_3 + 10 WB + 3TiB_2$

Para a reação I foi utilizado o boro metálico como reagente. O difratograma do pó obtido a partir dessa reação, representado pela Figura 4.10,

evidencia picos de grande intensidade para  $TiB_2$  tendo em vista alta percentagem volumétrica presente desse boreto. Apesar de as diferenças impostas às reações D e I, os difratogramas dos pós mostram a presença das mesmas fases cristalinas, acusando novamente a presença majoritária dos boreto de tungstênio WB igualmente aos difratogramas das reações anteriores.

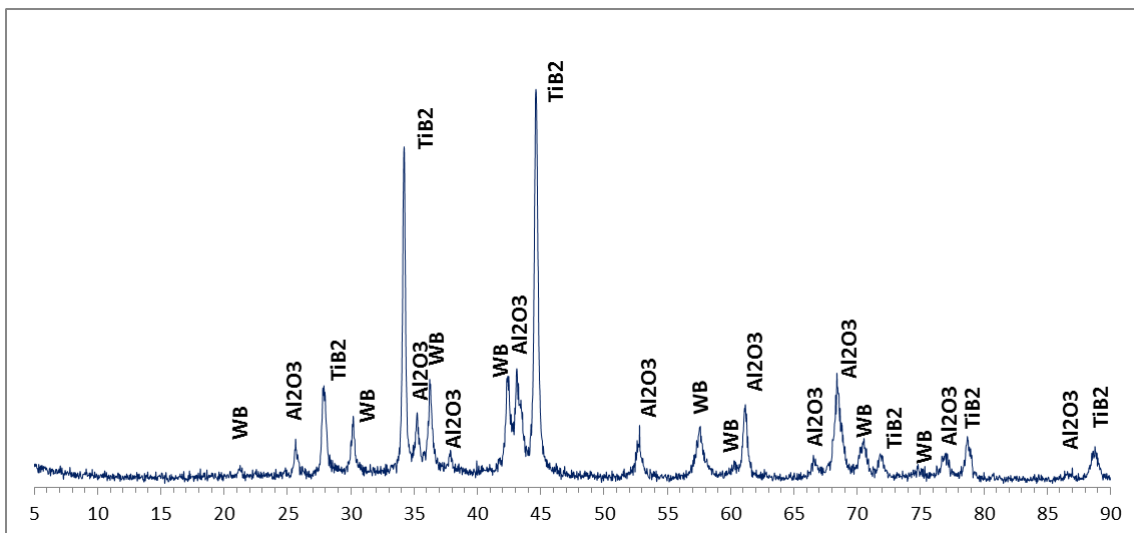


Figura 4.10 Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica I:  $3 TiO_2 + 8 B + WO_3 + 6 Al = 3 Al_2O_3 + WB_2 + 3 TiB_2$ .

A Figura 4.11 mostra o difratograma do pó obtido a partir reação N onde se observa que a maior parte dos picos que são identificados como  $W_2B_5$  correspondem ao mesmo ângulo de difração  $2\theta$  da fase  $WB_2$  conforme pode ser constatado ao compará-lo com o do pó C (Figura 4.12) o que leva a inferir que no difratograma do pó C assim como nos outros (das outras reações) que mostram a presença de picos  $WB_2$  pode se tratar da fase  $W_2B_5$  ou até mesmo da mistura das mesmas. Todavia as duas fases cristalinas são estudadas e encontradas na literatura com propriedades e características físicas diferentes (como pode ser verificado na Tabela 2.3). Um estudo publicado em 2008 [28] mostra que  $W_2B_5$  é uma fase instável; que se trata de um composto intermediário contendo oxigênio residual obtida a partir do processo transitório da formação da fase  $WB_2$ . Por meio de cálculos concluíram que apesar da fase

$W_2B_5$  ser mecanicamente estável, é termodinamicamente instável. Ainda acrescenta que um estudo anterior [78] faz uma avaliação errada quanto a dureza da fase  $WB_2$  (~22GPa), ou seja, cogita que a fase estudada pelo autor foi na verdade  $W_2B_5$  e que a dureza da fase  $WB_2$  é bem maior (~48GPa), considerando uma fase ultradura. No entanto, poucos estudos definem criteriosamente a dureza das fases binárias B-W; na verdade a literatura tem reportado que a dureza da fase  $W_2B_5$  é bem menor que a fase  $WB_2$ . Para o pó obtido a partir da reação N os picos da fase WB, também presente, são menos intensos o que mostra que a mesma não é o boreto de tungstênio majoritário para esta reação.

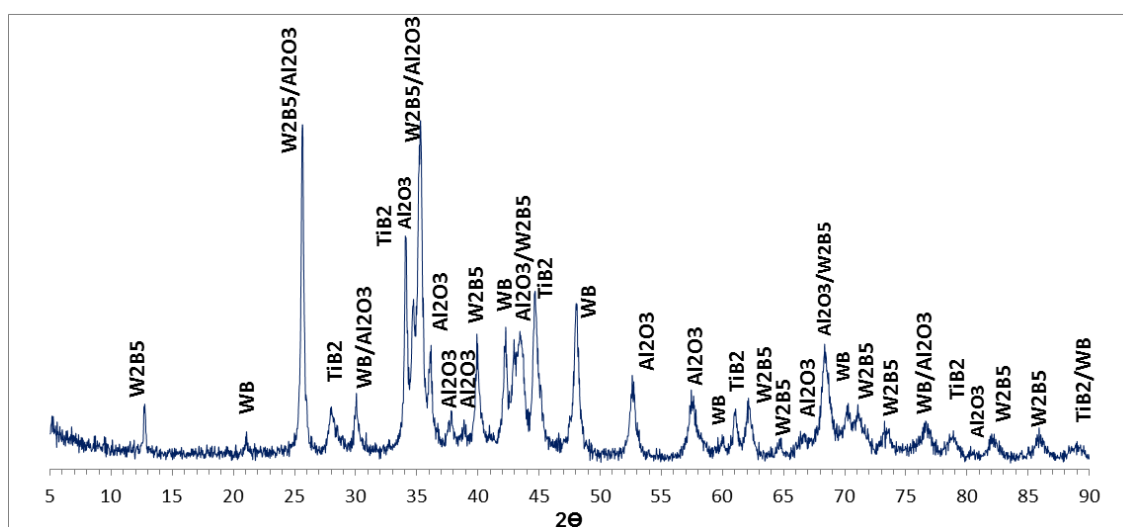


Figura 4.11 Difratograma do pó obtido a partir da reação aluminotérmica N:  $3 TiO_2 + 13 B_2O_3 + 8 WO_3 + 46 Al = 23 Al_2O_3 + 4 W_2B_5 + 3 TiB_2$ .

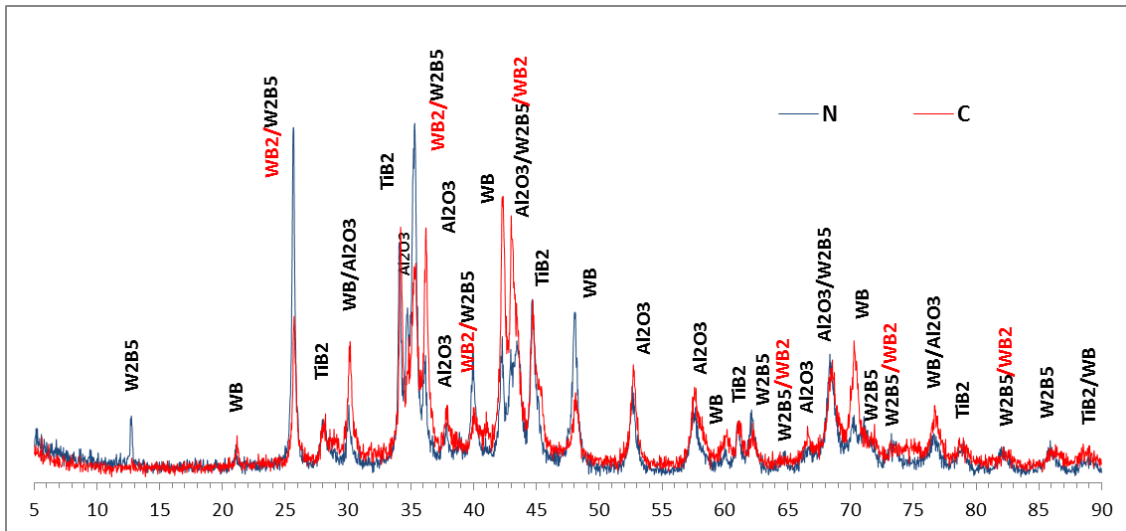


Figura 4.12 Difratogramas dos pós obtidos a partir das reações N e C; correspondência entre os picos  $WB_2$  e  $W_2B_5$ .

A Figura 4.13 mostra os difratogramas comparativo dos pós obtidos a partir das reações L e M. As mesmas foram calculadas para obtenção dos sistemas bifásicos  $Al_2O_3-WB_2$  e  $Al_2O_3-WB$  respectivamente. Assim como para as demais reações, anteriormente descritas, os pós obtidos a partir das reações L e M não apresentam somente as fases de boretos de tungstênio pretendidas como é o caso da reação L que apresenta somente a fase WB e, no caso da reação M, apresenta majoritariamente a fase  $W_2B$ .

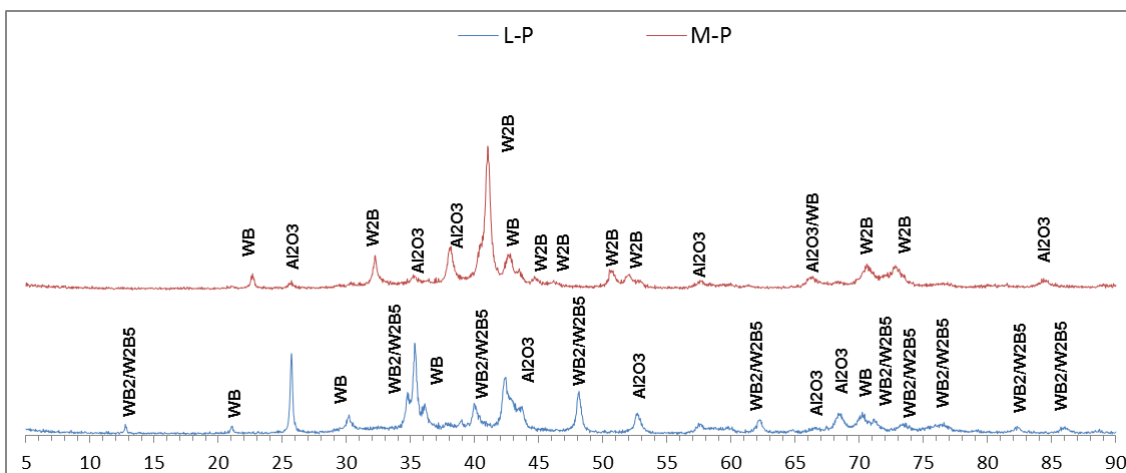


Figura 4.13 Difratograma comparativo dos pós obtidos a partir das reações L e M para o procedimento padrão (P).

A Tabela 4.2 apresenta uma síntese das fases formadas durante as reações aluminotérmica B, C, D, E, F, G, I, L, M e N para os procedimentos padrão (P).

Tabela 4.2 Boretos de tungstênio calculados e formados durante as reações.

Reação	$W_xB_y$ calculado	$W_xB_y$ presente
B	$WB_2$	WB, $WB_2$ (picos com baixíssima intensidade ou não existente).
C	$WB_2$	WB, $WB_2$
D	$WB_2$	WB
E	$WB_2$	WB, $WB_2$
F	$WB_2$	WB, $WB_2$ (picos com baixíssima intensidade ou não existente).
G	WB	WB, $W_2B$ (traços)
I	$WB_2$	WB
L	$WB_2$	WB, $WB_2$ ou $W_2B_5$
M	WB	WB(traços), $W_2B$
N	$W_2B_5$	WB, $WB_2$ ou $W_2B_5$

Em síntese, de acordo, com a Tabela 4.2 e os difratogramas apresentados das reações B, C, D, E, F, G, I, L, M E N ilustrados, anteriormente, por meios das Figuras 4.4 a 4.13, os pós-obtidos a partir das reações B e F, tem como diferença relevante a utilização do precursor oxido de titânio e titânio metálico respectivamente. Os produtos calculados possuem percentuais em massa semelhantes e acusam a presença majoritária do boreto WB e possivelmente a fase  $WB_2$  (calculada) com baixíssima intensidade de pico. Os pós obtidos a partir das reações C e E apresentam as mesmas peculiaridades mencionadas dos pós obtidos por meio das reações B e F; assim também, em seus difratogramas a formação dos boretos, sendo que os picos do boreto  $WB_2$  são bem intensos e característicos e que pode ser

justificada pelo maior volume desta fase no pó reagido. Portanto, o diferencial entre os pós (B e C) e (E e F) é percentual volumétricos da fase-produto  $TiB_2$ , apresentando picos de maior intensidade para estas últimas. Para todos os pós-obtidos a partir das reações estudadas foram formadas, como fases finais, a alumina ( $Al_2O_3$ ) e o diboreto de titânio ( $TiB_2$ ) sendo este último menos detectável no pó G, apresentando um único pico característico  $2\theta=88,4$ , mas que provavelmente dever se tratar da fase WB cujo  $2\theta=88,3$  para um mesmo padrão de intensidade. Para a reação G foi calculada, como fase produto, o boreto de tungstênio WB, mas em seu difratograma acusa também traços do boreto  $W_2B$  diferentemente de todos os pós obtidos a partir das outras reações. As reações D e I estudadas com o propósito de reduzir a quantidade de alumina e aumento de os percentuais volumétricos de  $TiB_2$ , utilizando o titânio e boro metálicos em substituição do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e óxido de boro ( $B_2O_3$ ) respectivamente, não permitiram a obtenção da fase produto pretendida  $WB_2$ , mas majoritariamente o boreto WB. As reações C e N onde foram calculadas, a partir de reagentes óxidos, os boretos  $WB_2$  e  $W_2B_5$ , como uma das fases finais, respectivamente, também apresentaram em seus difratogramas a fase WB. A maioria dos picos  $WB_2$  e  $W_2B_5$  correspondem ao mesmo  $2\theta$ . O DRX das reações L e M possibilitou uma melhor análise dos picos correspondentes a alumina e, principalmente dos boretos, frente aos pós obtidos a partir das demais reações. Por fim, pôde-se constatar, por meio dos difratogramas das reações e Tabela 4.2, a formação da fase WB é majoritária para os pós obtidos a partir de todas as reações estudadas, excetuando para o pó obtido a partir da reação N.

#### **4.1.2 Sinterização das amostras obtidos a partir das reações A, B, C, D, E, F, G, I e N por processamento padrão (P).**

Inicialmente, a sinterização dos pós obtidos pelas reações após moagem em moinho de alta energia conforme procedimento padrão de moagem foi realizado em forno de alto vácuo usando patamar de uma 1h a temperatura de

1600° como forma de estudar o comportamento térmicos dos pós obtidos por meio das reações estudadas. Os pós antes de serem conformados sob prensagem uniaxial de 60 MPa foram desaglomerados em moinho de bolas utilizando bolas de zircônia de 5mm. A Tabela 4.3 apresenta os valores de densidade aparente das amostras a verde e sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo dentre outras propriedades de interesse. Os valores percentuais da densidade aparente em termos da densidade teórica (DA/DT) foram obtidos tomando a densidade do pó a verde como a densidade teórica (DT), tendo em vista a impossibilidade experimental para se determinar os quantitativos das fases formadas em cada reação.

Tabela 4.3 Densidade a verde ( $D_v$ ); densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e perda de massa (PF) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações A, B, C, D, E, F, G, I e N por meio do procedimento (P).

Pó	Pressão de prensagem  (MPa)	A verde	Temperatura (1600°C)		
		$D_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)
A-P	60	1,98	1,78	55,84	24,31
B-P		2,62	3,36	36,99	11,74
C-P		2,67	3,61	36,81	11,99
D-P		2,63	3,71	29,11	8,45
E-P		2,73	3,35	41,40	9,61
F-P		2,72	3,36	39,11	10,05
G-P		2,55	5,30	6,09	10,06
I-P		2,61	3,18	31,49	9,31
N-P		2,49	3,11	42,71	13,14

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram que o pó obtido a partir da reação A por meio do procedimento (P), não apresenta sinais de sinterização a 1600°C, ao contrário daqueles obtidos a partir das reações B, C, D, E, F, G, I e N. A

densidade aparente aumentaram consideravelmente para todas as amostras sinterizadas, excetuando-se para amostra A-P para qual houve redução de 52% para 47%, mostrando elevada perda de massa e consequentemente resultando em um corpo mais poroso, que possivelmente causados pela perda da de boro durante a sinterização. As densidades e porosidades aparentes obtidas mostram que os resultados alcançados são coerentes.

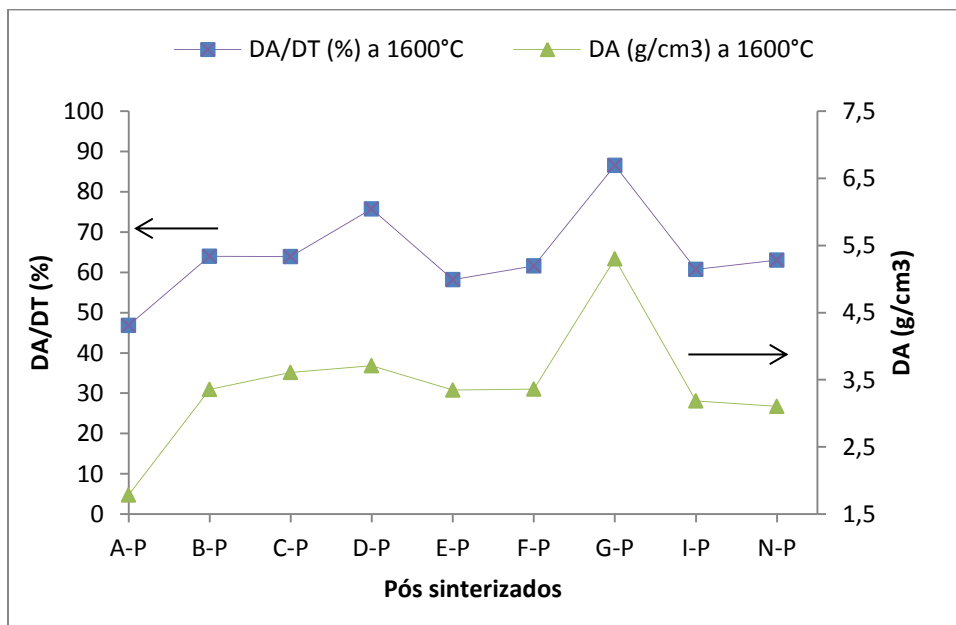


Figura 4.14 Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações A, B, C, D, E, F, G, I e N por meio do procedimento (P).



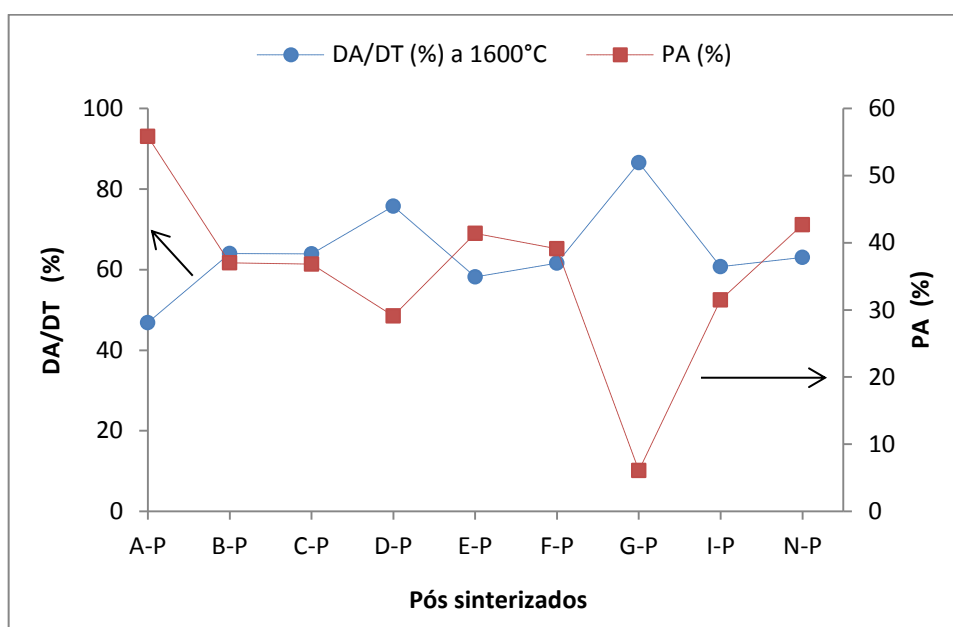


Figura 4.15 Densidade aparente em porcentagem da densidade teórica (DA/DT) e porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações A, B, C, D, E, F, G, I e N por meio do procedimento (P).

#### 4.1.3 Mudanças nos procedimentos de moagem, desaglomeração, conformação e de sinterização de amostras produzidas com os pós obtidos a partir das reações A, C, B, D, e N.

##### 4.1.3.1 Reação A - Sistema Alumina – Carbetto de boro – Boreto de titânio.

Para reação A foi alterada a massa de bola para a mesma relação massa bola/pó (4:1) utilizando-se para isso 02 bolas de aço temperado de 13mm e 03 bolas de 11mm, diferentemente ao utilizado no procedimento padrão em que foram utilizadas bolas de mesmo diâmetro (11mm). Isto foi feito com o objetivo de aumentar a energia de moagem e a quantidade de pó produzido e, observar o efeito no pó obtido. Na tentativa de moagem para obtenção da reação A com tamanhos de bolas alterados (procedimento P2) a mesma não ocorreu para no

tempo de ignição obtido para o procedimento de moagem padrão (P). Daí se experimentou depois de duas horas de moagem e após resfriamento do frasco uma nova moagem, obtendo-se rapidamente a ignição da reação esperada (~1,0 min). No trabalho de mestrado de Hamilton Sferra [6] encontram-se duas abordagens que podem, de fato, explicar este acontecimento:

1. A interrupção da moagem e reinício após certo período de tempo ou após a abertura do frasco se justifica pelos efeitos causados pela presença de oxigênio extra na atmosfera do frasco, favorecendo a combustão do agente redutor metálico minutos após o reinício da moagem.
2. Segundo Schaffer [105], em alguns sistemas, longos períodos de moagem são empregados sem que resultem em ignição, no entanto, quando estas moagens são interrompidas se o frasco repousa por algum tempo em temperatura ambiente, este ao retornar a moagem atinge a ignição rapidamente, a respeito deste comportamento acredita-se que durante o período de repouso ocorra difusão pela superfície das partículas, levando a um efeito de diminuição da temperatura crítica, resultando em um menor tempo até a ignição.

A Figura 4.14 apresenta a comparação entre os difratogramas dos pós reagidos pelos procedimentos de moagem (P) e (P1) obtidos a partir da reação aluminotérmica A. Os picos detectados para os pós obtidos pelos dois procedimentos de moagem apresentam o mesmo ângulo de difração de acordo com os dois difratogramas, sendo os picos mais intensos para o pó A obtido com maior massa de bolas de moagem (A-P1).

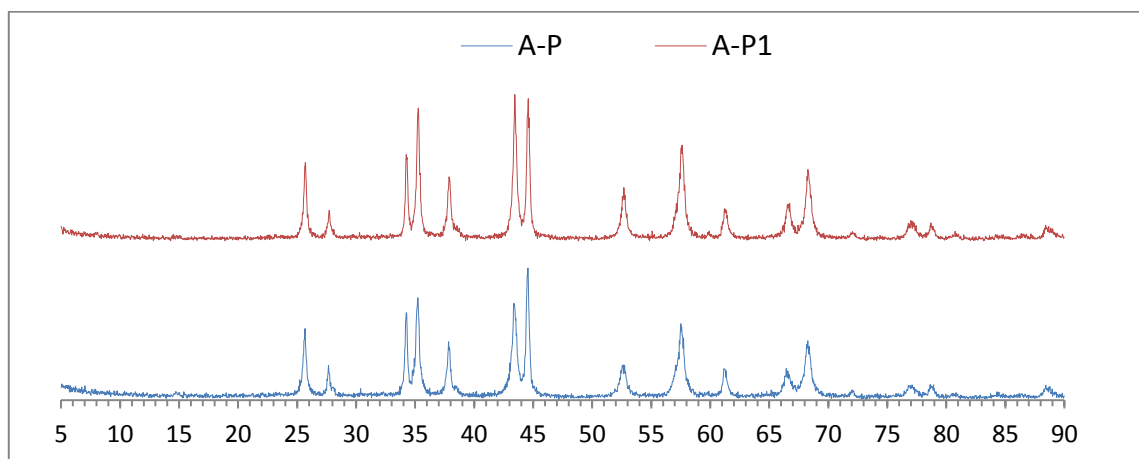


Figura 4.16 Difratogramas dos pós A-P e A-P1 obtidos a partir da reação aluminotérmica A:  $3 \text{TiO}_2 + 9 \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 22 \text{Al} = 11 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{B}_4\text{C} + 3 \text{TiB}_2$ .

O pó obtido por meio da reação A, após a desaglomeração, tanto para a massa de bolas padrão (P) como para esse parâmetro alterado (P1) foi prensado uniaxialmente e conformados em corpos cilíndricos (3x10mm) por meio de pressão de prensagem de 60, 90 e 110 MPa e sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo ( $\sim 10^{-5}$ mbar).

A Tabela 4.4 apresentam variáveis mensuradas para as referidas pressões de conformação obtidas para os pós sinterizados pelos procedimentos (P) e (P1).

A Figura 4.17 mostra que a mudança na pressão de prensagem na conformação não levou a mudanças significativas nas densidades a verde. As amostras sinterizadas apresentaram significativa diminuição das densidades que podem estar relacionadas com a grande perda de massa e alta porosidade.

Tabela 4.4 Densidade a verde; perda de massa (PF) e DA/DT (%) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação A por meio dos procedimentos P e P1 para diferentes pressões de prensagens de conformação.

Pó	Pressão de prensagem (Mpa)	A verde	Temperatura (1600°C)		
		D <sub>v</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DA/DT (%)	PA (%)
A-P	60	1,98	1,78	46,82	24,31
A-P	90	2,11	1,81	47,73	23,26
A-P	110	2,11	1,90	50,00	23,58
A-P1	60	2,01	1,75	46,19	21,23
A-P1	90	2,20	1,93	50,82	21,45

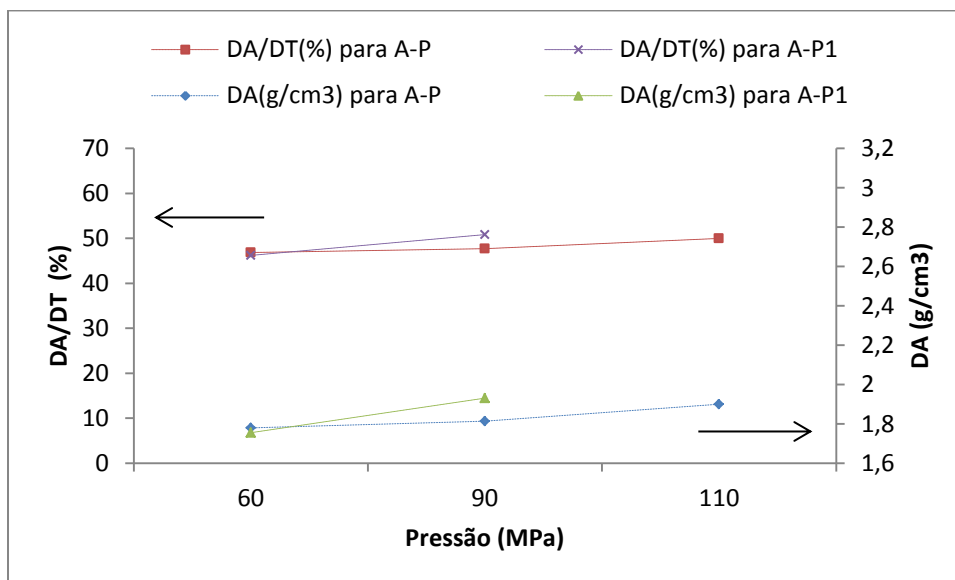


Figura 4.17 Densidade aparente (DA) e porcentagem da densidade teórica (DA/DT) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação A por meio dos procedimentos P e P1 para diferentes pressões de conformação.

#### **4.1.3.2 Reações do Sistema Alumina – Boreto de Tungstênio – Boreto de titânio.**

Para todos os pós obtidos, a partir das reações estudadas o uso de reagentes de alta pureza dos mesmos foi prioritário, ficando a granulometria como critério secundário. Sendo assim, com o objetivo de promover reações a partir de reagentes com granulometria mais uniforme e com maior área superficial específica, para as reações B, C e D, foi realizada a mudança da rota inicial de moagem (procedimento P), sendo os reagentes óxidos moídos por 1,5 horas e após este tempo adicionado o(s) reagente(s) metálico, prosseguindo com uma nova moagem para ocorrência da reação aluminotérmica, mantendo-se a moagem do material obtido por mais 1,5h. Sendo assim, os pós obtidos por meio da alteração de rota de moagem (procedimento P2) foram denominados de B-P2, C-P2 e D-P2. A Figura 4.18 mostra que a mudança de rota de moagem dos pós obtidos por meio das reações B, C e D aumentou consideravelmente seus tempos de ignição (para uma moagem). Neste caso, a mudança da rota de moagem permitiu variações aproximadas de 3 para 72min, 2,5 para 22min e 9 para 55min no tempo de ignição para as reações B, C e D respectivamente.

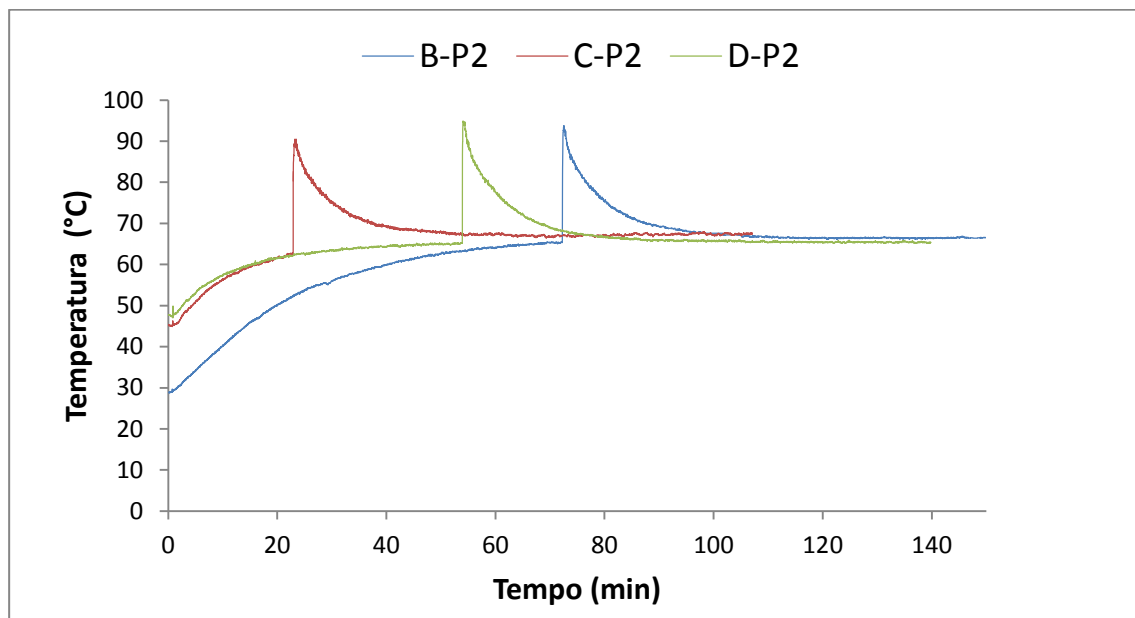


Figura 4.18 Evolução da temperatura com o tempo das reações aluminotérmica B, C e D com mudança na rota padrão de moagem (P2).

As Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 mostram os difratogramas comparativos dos pós obtidos a partir das reações B, C e D respectivamente, mediante rota padrão de moagem (P) e rota alterada (P2). Todos os comparativos evidenciam a mesma formação de fases para as duas rotas de moagem, sendo que o pó obtido por rota alterada de moagem apresenta uma maior cristalinidade tendo em vista aos seus picos mais estreitos e altos.

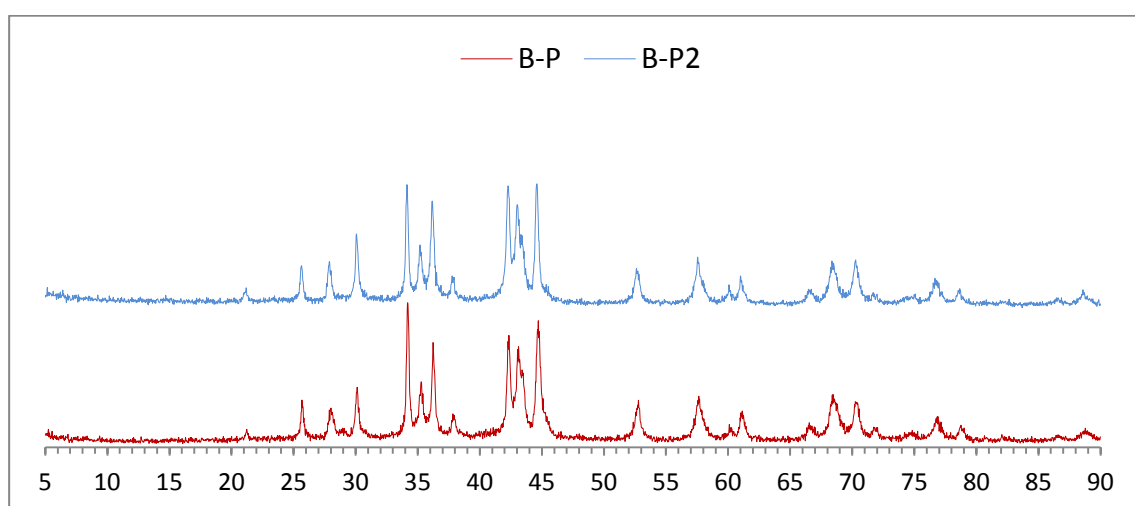


Figura 4.19 Difratogramas dos pós obtidos a partir reação B com rota padrão de moagem (P) e rota alterada (P2).

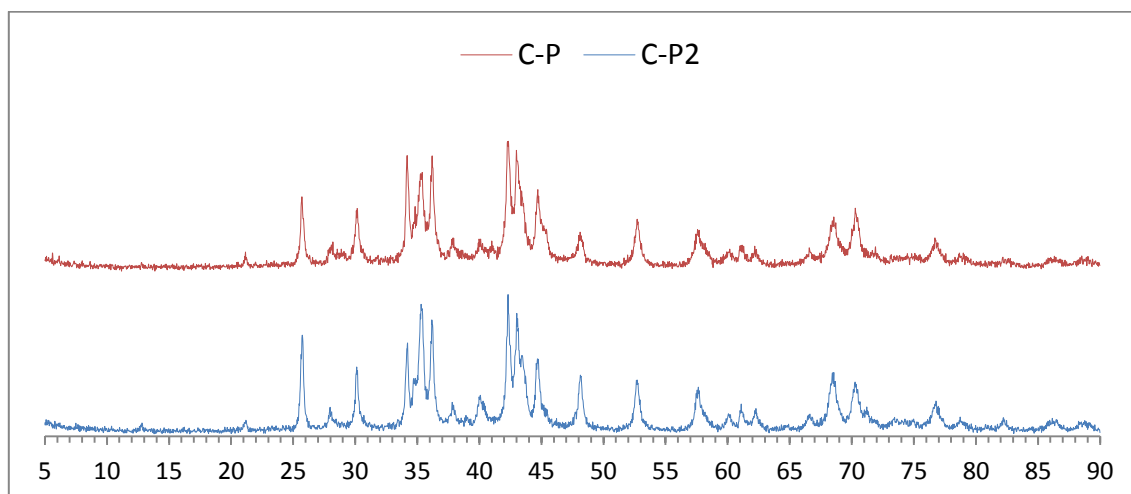


Figura 4.20 Difratomogramas dos pós obtidos a partir da reação C com moagem padrão (P) e rota alterada (P2).

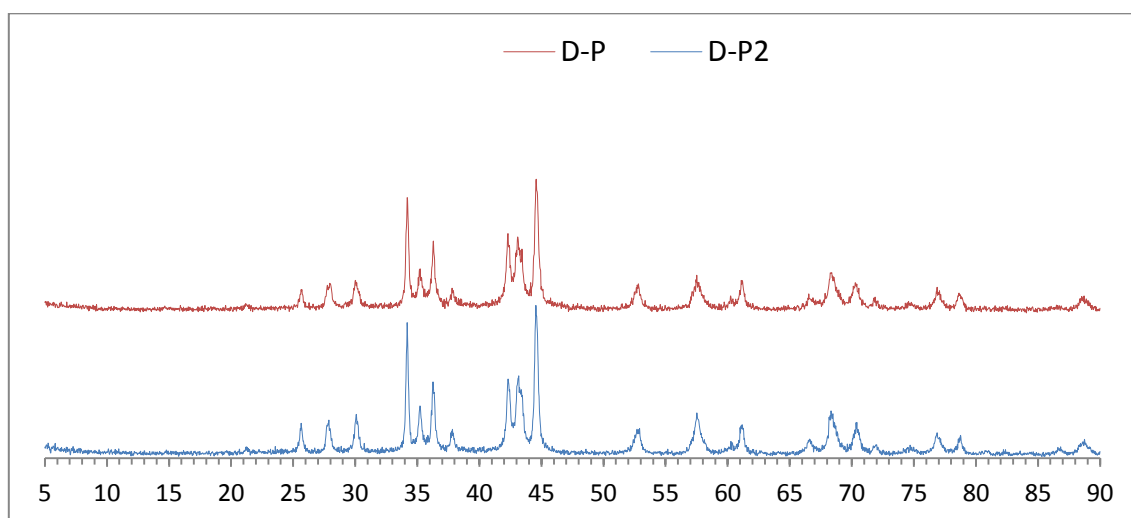


Figura 4.21 Difratomogramas dos pós-obtidos a partir da reação D com rota padrão de moagem(P) e alterada (P2).

#### 4.1.3.3 Microscopia de varredura (MEV) do pó C obtido por meio dos processamentos (P) e (P2)

Os pós obtidos a partir da reação C para a rota padrão (P) e alterada de moagem (P2) em moinho de alta energia foram desaglomerados em moinho de bolas durante 24 horas, secos inicialmente, sob fluxo de ar e posteriormente a 70°C. As Figuras 4.22 e 4.23 mostram que os pós obtidos após pós moagem

em moinho de alta energia apresenta uma distribuição de partículas e aglomerados semelhantes para as duas rotas de moagem, apresentando grandes aglomerados/agregados.

O mesmo acontece para os pós desaglomerados em moinho de bolas, sendo que estes apresentaram significativa diminuição do tamanho dos aglomerados e agregados antes presentes, apresentando uma distribuição estreita e uniforme das partículas onde se pode verificar, por meio das Figuras 4.24 e 4.25, a presença de tamanhos nanométricos.

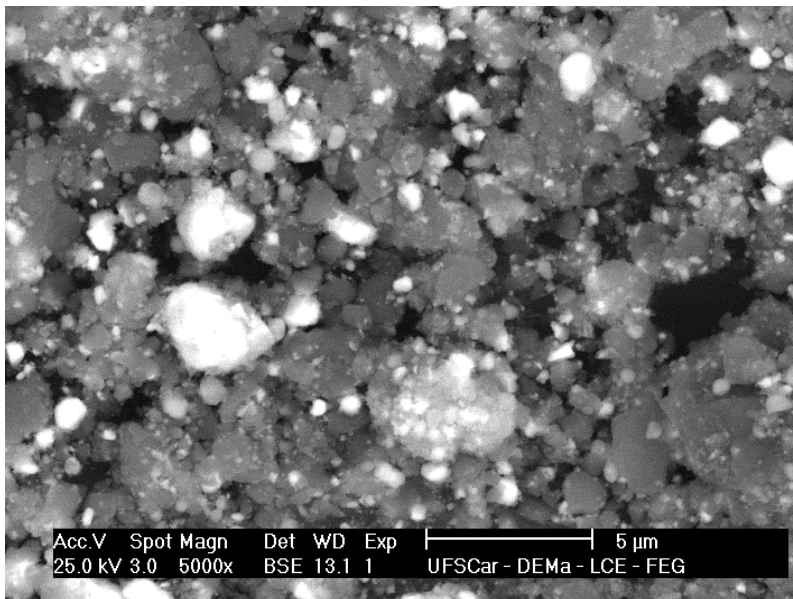


Figura 4.22 Micrografia do pó obtido a partir da reação C por meio do processamento padrão (P).



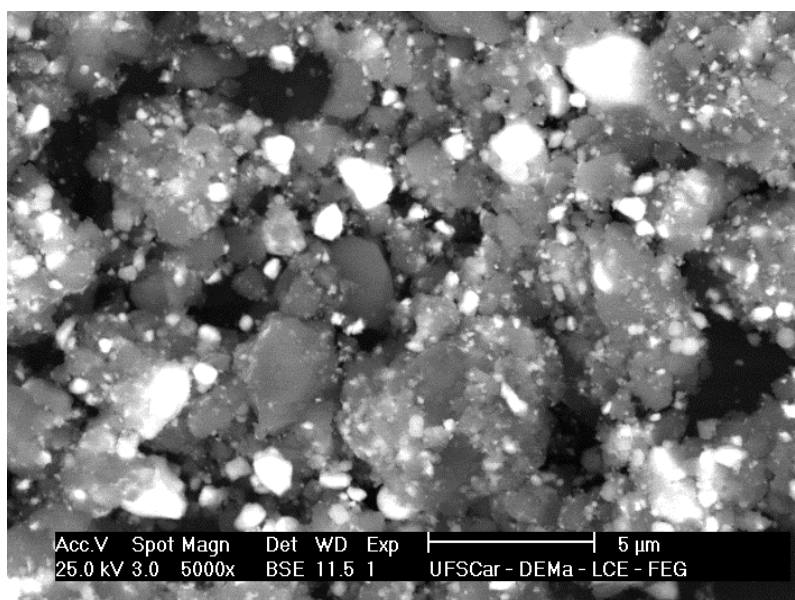


Figura 4.23 Micrografia do pó obtido a partir da reação C por meio do processamento (P2).

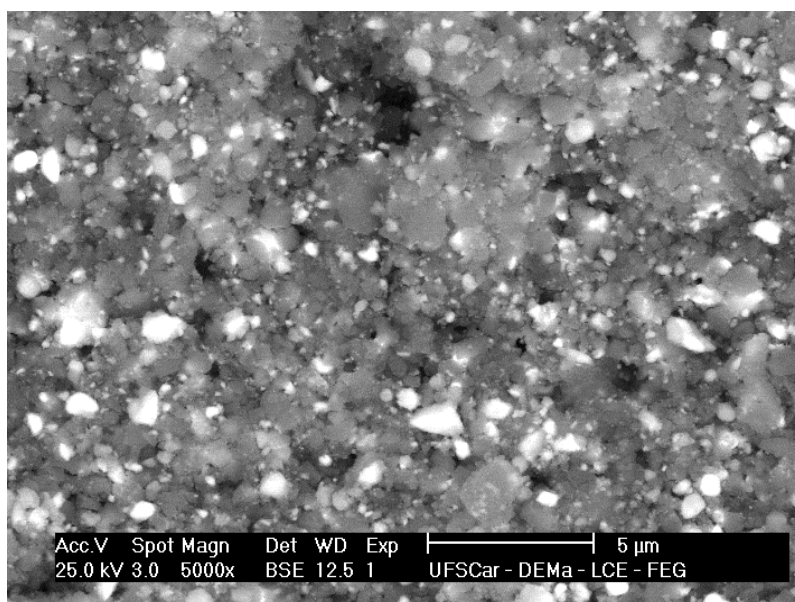


Figura 4.24 Micrografia do pó obtido a partir da reação C por meio do processamento padrão (P) desaglomerado em moinho de bolas por 24h.

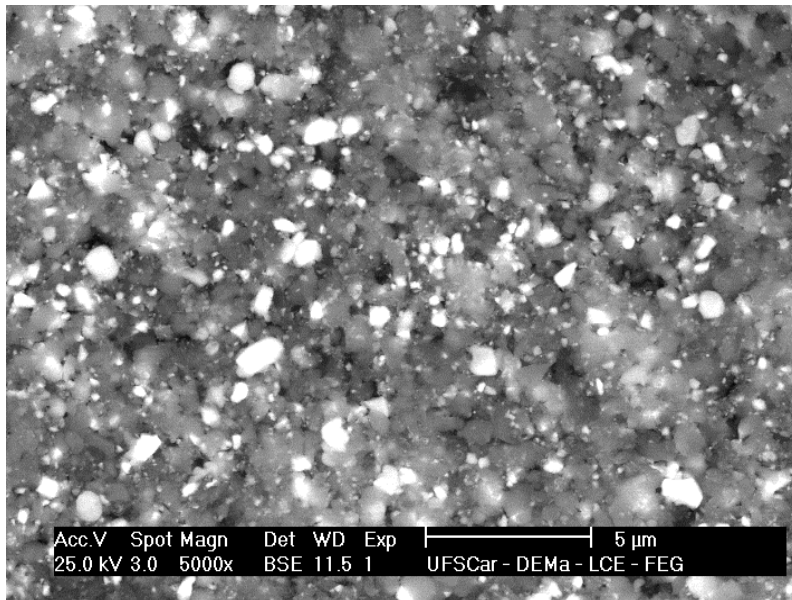


Figura 4.25 Micrografia do pó obtido a partir da reação C por meio do processamento (P2) desaglomerado em moinho de bolas por 24h.

#### **4.1.3.4 Variação nas condições de sinterização das amostras produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio dos procedimentos de moagem (P) e (P2)**

Os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio dos os procedimentos de moagem (P) e (P2) foram conformados sob prensagem uniaxial (60MPa) seguida de isostática 200(MPa), sinterizados sob vácuo a 1700°C sob o mesmo patamar de temperatura(1h) para duas condições. A primeira-(a) se deu sob a presença de boro metálico amorfo (colocado em um pequeno cadinho) no cadinho que continha as amostras e na segunda-(b) o cadinho que continham as amostras foi simplesmente coberto com outro cadinho. Foram utilizados cadinhos de alumina. Os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.5 mostraram que não houve maior densificação com a alteração na rota de moagem, no entanto houve uma relevante variação na porosidade aparente dos pós sinterizados, sendo sempre maior para a rota alterada de moagem (P2) principalmente para a condição (b) de queima. Por outro lado, os pós sinterizadas apresentaram valores diferenciados de densidades aparentes em relação às condições de queima em que foram

submetidos, sendo a condição (b) com maiores densidades para as duas rotas de moagem (P e P2). Estas condições foram criadas tendo em vista que o boro presente no pó durante a sinterização poderia volatilizar-se produzindo produtos, após queima, com fases pobres em boro (não calculadas) como WB e  $W_2B$ , tal como ocorreu com os pós obtidos a partir da maior parte das reações anteriormente ilustradas por meio dos seus DRX. A queima do boro amorfo no cadinho juntamente com as amostras poderia produzir, dentro do forno, uma atmosfera saturada de boro volatilizado. Isto, em tese, poderia evitar maior perda ou enriquecimento de boro para amostras. Já o recobrimento do cadinho que continha às amostras com outro cadinho manteria confinadas as amostras em um espaço menor, assim como, todo o boro volatilizado das amostras.

Tabela 4.5 Densidade aparente (DA) e em percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio dos procedimentos de moagem (P) e (P2) sob as condições (a) e (b) de queima.

Pó	Presença de Boro amorfo no cadinho (a)			Cadinho coberto com outro cadinho (b)		
	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	DA/DT (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	DA/DT (%)
B-P	3,78	27,92	72,03	4,43	13,74	84,38
B-P2	3,655	30,625	69,56	4,366	17,778	83,15
C-P	3,52	37,91	62,26	3,92	31,29	69,39
C-P2	3,456	38,182	61,17	3,882	34,67	68,71
D-P	3,79	21,38	74,45	4,35	11,29	88,80
D-P2	-	-	-	3,972	25,37	81,06

A Figura 4.26 mostra que a mudanças das condições de queima possibilitou um aumento significativo das densidades aparentes e em termos da densidade teórica das amostras sinterizadas e que a porosidade aparente das mesmas é condizente com os resultados alcançados.

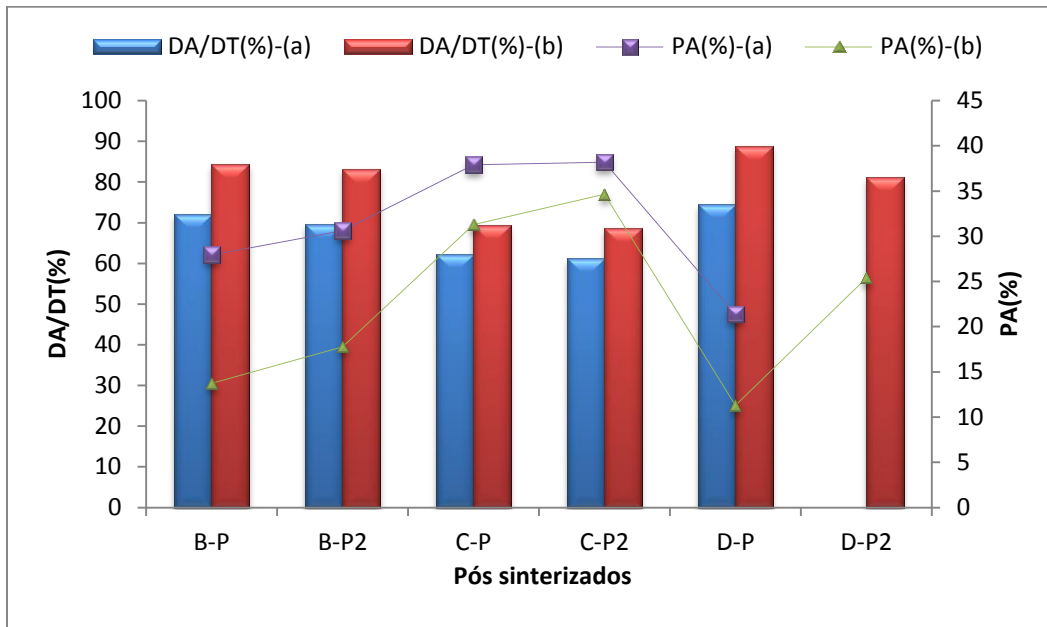


Figura 4.26 Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio dos procedimentos de moagem (P) e (P2) sob as condições (a) e (b) de sinterização.

As condições de sinterização realizadas para os pós obtidos a partir das reações B, C e D por meio do procedimento padrão (P) foram estendidas às reações F e G. A Tabela 4.6 apresenta algumas variáveis de interesse obtidas para os pós F e G sinterizadas.

Conforme pode ser visto na Tabela 4.5 e 4.6, todas as amostras submetidas à condição de sinterização onde se colocou um cadinho recobrindo o cadinho que continha às amostras (condição “b”) apresentou redução considerável na porosidade aparente e conseqüentemente um aumento na sua densidade aparente.

Tabela 4.6 Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade aparente (PA) e Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidos com os pós obtidos a partir das reações F e G por meio dos procedimentos de moagem (P) sob as condições (a) e (b) de sinterização.

Pó	Temperatura (1700°C)							
	Presença de boro amorfo cadinho (a)				Cadinho coberto cadinho (b)			
	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)
F-P	3,43	35,88	11,55	62,96	4,38	22,56	12,89	80,34
G-P	6,02	0,95	10,50	98,42	6,03	0,97	9,75	98,58

#### 4.1.3.5 Sinterização das amostras sinterizados a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C, D, E, F, G e N por meio dos procedimentos de moagem (P).

Tendo em vista aos resultados obtidos por DRX dos pós e sinterizados a 1600°C os estudos seguiram para caracterização da densidade aparente dos corpos sinterizados obtidos a partir das reações B, C, D, E, F, G, e N por meio dos procedimentos de moagem (P) e sinterizados com patamar de queima de 1,0h a 1700°C sob alto vácuo. Inicialmente foram sinterizadas amostras cilíndricas obtidas pela conformação do pó reagido, desaglomerado em moinho de bolas e secos conforme já descrito anteriormente. A Tabela 4.7 compara as variáveis de interesse mensuradas para os corpos sinterizados obtidos a partir das reações B, C, D, E, F, G e N por meio do procedimento de moagem padrão (P) para as temperaturas de queima 1600 e 1700°C.

A referida tabela mostra que as densidades aparentes (DA) em percentagem da densidade teórica (%DT) dessas amostras aumentam com a temperatura.

Figura 4.27 mostra graficamente que a DA/DT (%) tem relação coerente com a porosidade aparente para os pós sinterizados.

Tabela 4.7 Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1600°C e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos por procedimento de moagem (P), desaglomerados em moinho de bolas e conformados sob pressão uniaxial.

Pó	Temperatura (1600°C)				Temperatura (1700°C)			
	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)
B-P	3,35	36,99	11,74	63,99	4,60	9,84	13,31	87,63
C-P	3,61	36,81	11,99	63,89	3,64	33,99	16,01	64,47
D-P	3,71	29,11	8,45	75,76	4,55	0,80	11,13	92,78
E-P	3,35	41,40	9,61	58,20	3,98	29,37	16,72	69,24
F-P	3,36	39,106	10,04	61,65	3,99	26,95	16,49	73,30
G-P	5,30	6,09	10,06	86,59	5,90	0,00	14,64	96,46
I-P	3,18	31,49	9,31	60,76	4,75	0,77	15,47	90,75
N-P	3,11	42,71	13,14	56,78	3,78	28,19	18,31	69,11

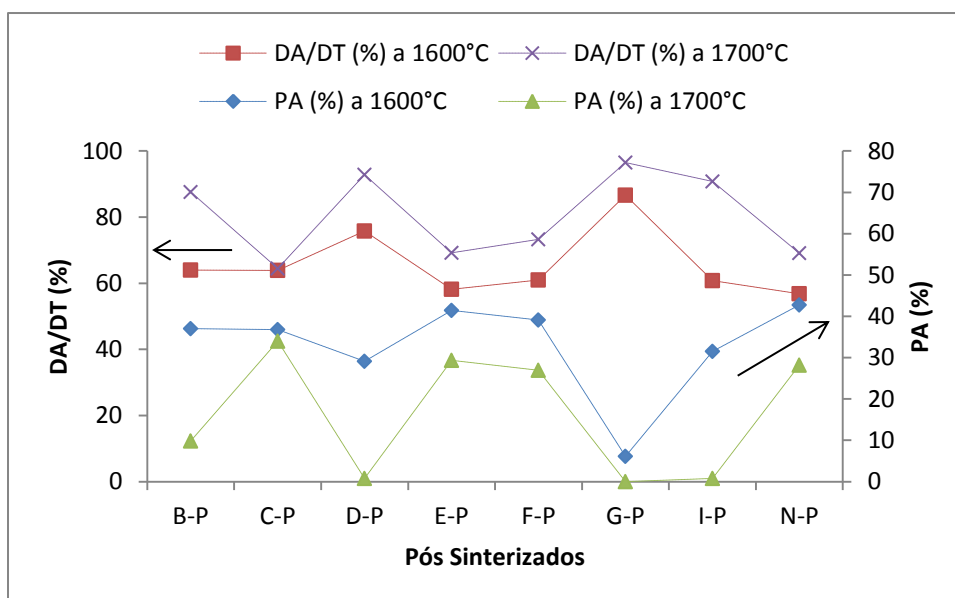


Figura 4.27 Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) e Porosidade Aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600°C e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações B, C, D, E, F, G, e N conformados sob pressão uniaxial.

#### 4.1.4 Difração de Raios X (DRX) e Microscopia de varredura (MEV) das amostras sinterizadas obtidas a partir das reações D, G e I com o procedimento de moagem padrão (P).

As amostras D, G e I conformadas sob pressão uniaxial de 60 MPa e sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo foram caracterizadas quanto a DRX e MEV.

Os difratogramas das amostras sinterizadas (Figura 4.28) mostram que as amostras sinterizadas apresentam somente o boreto de tungstênio WB, mas também a presença das outras fases calculadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiB}_2$ ).

Nos pós obtidos por meio da reação D e I e sinterizados a 1700°C há provavelmente a presença de óxido de titânio, sendo mais evidente para o pó D (picos indeterminados). No entanto, os difratogramas dos pós D e I (Figuras 4.6 e 4.10 respectivamente) não acusa a presença de  $\text{TiO}_2$  livre.

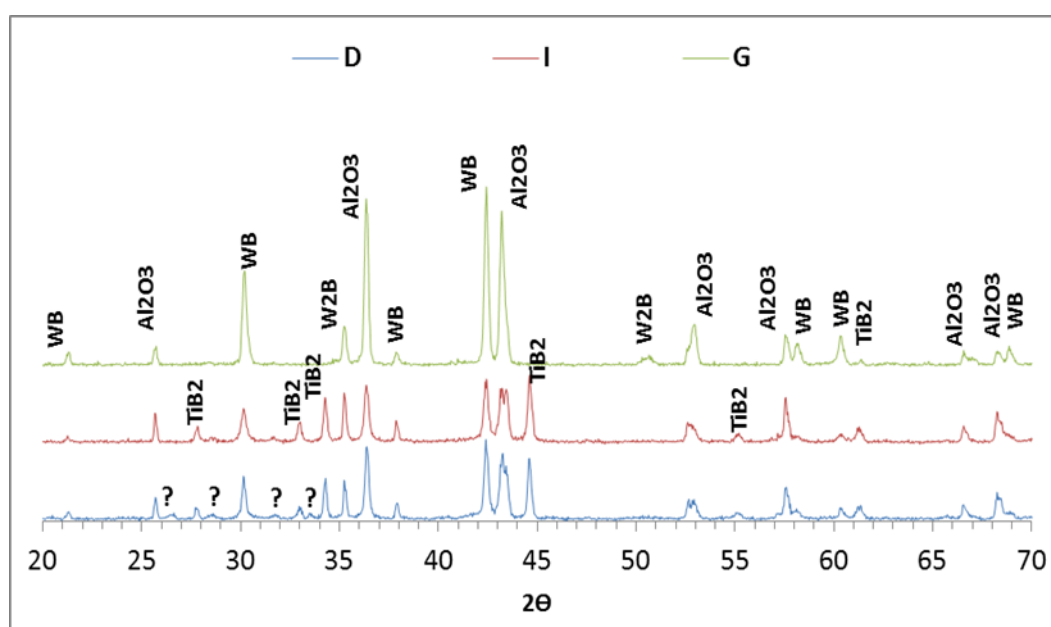


Figura 4.28 Difratogramas das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações D, G e I por meio do procedimento de moagem padrão (P).

As micrografias obtidas por MEV das superfícies das amostras sinterizadas a 1700°C dos pós obtidos a partir das reações D, G e I são mostradas por meio da Figura 4.29.

O pó obtido a partir da reação G, ao contrário das outras duas, apresentam grãos grandes acusando elevada temperatura de sinterização para o mesmo patamar de queima. As referidas imagens mostram que para todas as amostras há uma homogeneidade microestrutural e com existência de poucos poros abertos e, que conforme mostra a Tabela 4.8 apresentam maiores densidades aparente.

As imagens mostram a presença da alumina, fase majoritária e, dos boretos de tungstênio e de titânio. A fase  $TiB_2$  não é facilmente identificada no pó obtido a partir da reação G conforme o difratograma (Figura 4.9), tendo em vista o baixo volume presente da referida fase, o que não acontece para os pós D e I cujo percentual volumétrico de  $TiB_2$  é bem maior quando comparado aos demais pós estudados até aqui, sendo então possível se observar a presença das fases WB,  $Al_2O_3$  e  $TiB_2$ .



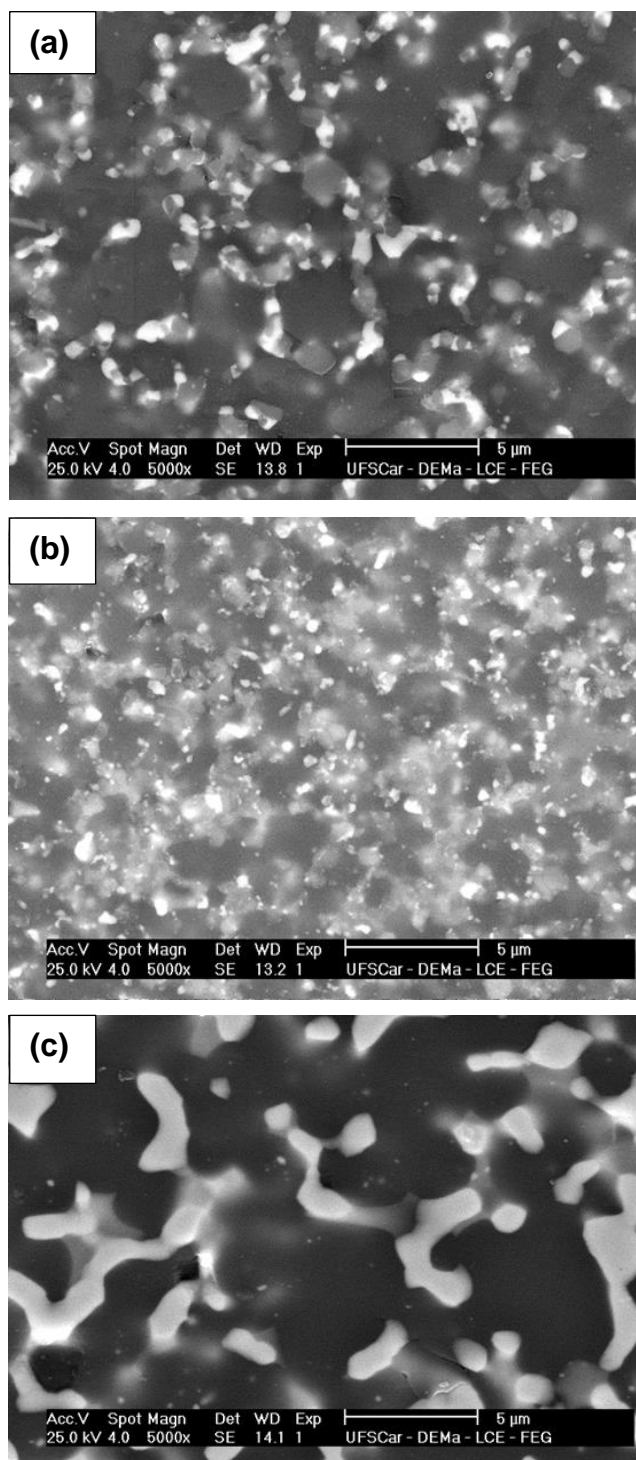


Figura 4.29 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações D-(a), I-(b) e G-(c) por meio do procedimento de moagem padrão (P), conformados sob prensagem uniaxial.

#### 4.1.5 Caracterização dos pós obtidos a partir das reações C e N por rotas diferentes de processamento

Para os pós obtidos a partir das reações C e N, que de acordo com a Tabela 4.8 apresentaram os menores valores de DA/DT (%) quando comparados aos demais pós sinterizados, foram novamente preparados por meio da moagem de alta energia com reação, onde o tempo de moagem após a ignição foi aumentado de 1,5h para 4h. A Figura 4.30 mostra o DRX comparativo dos pós obtidos a partir da reação N para 1,5 e 4,0h após tempo ignição. Pode ser visto por meio da referida figura que o aumento do tempo de moagem do pó obtido a partir da reação N pode ter permitido a diminuição do tamanho de cristalito uma vez que houve considerável alargamento dos picos em relação ao pó N-P. Os difratogramas não foram reproduzidos para o pó obtido a partir da reação C tendo vista ao provável comportamento similar.

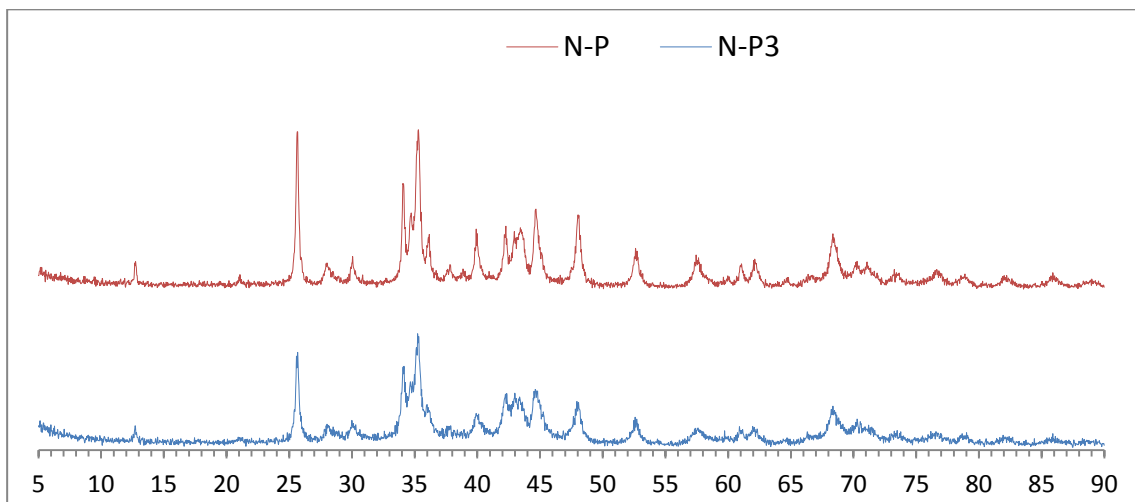


Figura 4.30 Difratograma dos pós obtidos a partir da reação N para moagem após tempo de ignição de 1,5h (N-P) e de 4h (N-P3).

Além da variação dos tempos de moagem após ignição da reação, os pós obtidos foram conduzidos para desaglomeração em moinho de bolas ou em moinho planetário seguido por moagem em moinho de bolas.

A síntese de pó por moagem de alta energia leva a contaminação do mesmo por Fe (ferro) sendo o moinho e elementos moedores de aço. O nível de contaminação é fortemente influenciado pelo tipo de moinho utilizado e tempo de moagem. Sendo assim, amostras dos pós foram lixiviados com solução de 20% de ácido clorídrico para eliminação do ferro de contaminação. Foi realizada a fluorescência de raios X (FRX) com o objetivo de avaliar o nível de contaminação por ferro dos pós processados.

A Figura 4.31 mostra percentagem de contaminação em função das etapas de processamento do pó: a) 1,5 horas de moagem em moinho Spex (S) e desaglomerado por 24 horas em moinho bolas-MB (1,5S24MB), b) 4,0 horas de moagem em moinho Spex (S) e por 24 horas no moinho bolas MB (4S24MB), c) 4,0 horas de moagem em moinho Spex (S) e por 1,0 hora no moinho planetário-MP(4S1MP), d) 4,0 horas de moagem em moinho Spex (S) e por 2,0 horas no moinho bolas planetário-MP (4S2MP), e) 4,0 horas de moagem em moinho Spex (S), por 1,0 hora no moinho planetário e lixiviado-L (4S1MPL), f) 4,0 horas de moagem em moinho Spex (S), por 2,0 hora no moinho planetário-MP e lixiviado-L (4S2MPL).

Durante o processamento, também foi inevitável contaminação do pó por zircônia (Zr) tendo em vista que a desaglomeração do mesmo fora feita com bolas desse material, ressaltando que até aqui a desaglomeração dos pós foi realizada utilizando esse tipo bola.

A Figura 4.32 mostra que a contaminação por zircônia aumenta com o tempo de desaglomeração. Além disso, os pós moídos por 4h após ignição, obtidos a partir das reações C e N, favoreceu a um menor desgaste do bolinhas de zircônia, provavelmente pela quantidade e menor tamanho das partículas e dos agregados presentes após o tempo total de moagem do pó.

É observado nas Figuras 4.31 e 4.32 que o pó obtido a partir da reação N apresenta maior favorecimento de contaminação tanto por Fe como por Zr. Este fato poderia ser explicado pela presença de uma fase cristalina mais dura, sendo para vários autores a fase  $WB_2$  [28] e que condiz o resultado alcançado uma vez que a fase majoritaria do pó obtido a partir da reação C é WB.

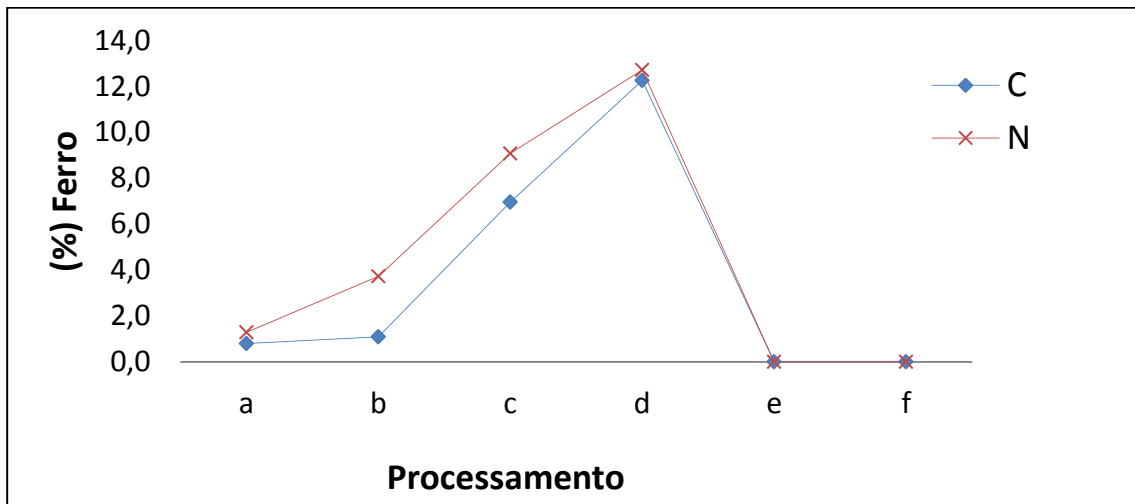


Figura 4.31 Contaminação, por ferro, dos pós obtidos a partir da reações C e N durante os processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL.

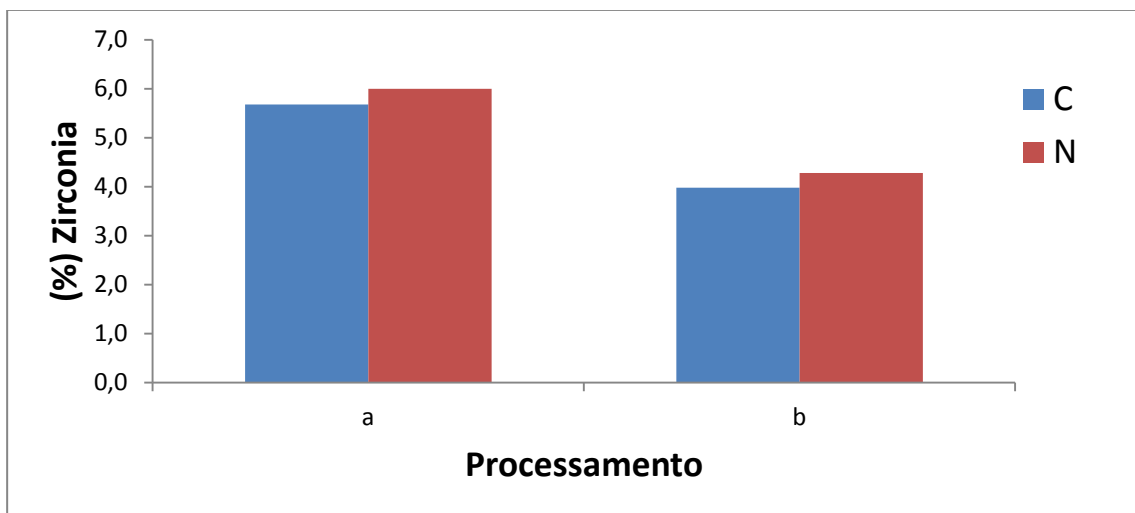


Figura 4.32 Contaminação, por zircônia, dos pós obtidos a partir das reações C e N durante os processamentos: a) 1,5S24MB e b) 4S24MB;

A lixívia por meio do uso da solução de ácido clorídrico na eliminação do ferro contaminante foi eficaz, possibilitando aumento da densidade teórica das amostras sinterizadas. Já o teor de ferro contaminante mantido no pó sinterizado influenciou consideravelmente nos valores das densidades aparentes obtidas e que pode ser confirmados por meio da Figura 4.33 e 4.34 por meio dos processamentos “4S1MP” e “4S2MP”.

A Tabela 4.8 e as Figuras 4.35 e 4.36 apresentam as principais propriedades avaliadas para os pós obtidos a partir das reações C e N em função dos procedimentos de obtenção do pó.

Tabela 4.8 Densidade aparente (DA) e percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio de procedimentos diferentes de preparação.

Obtenção do pó*	Pó C				Pó N			
	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)
1,5S24MB	3,99	33,56	14,57	70,54	4,13	30,4	17,82	75,35
4S24MB	4,72	13,46	12,99	83,59	4,99	3,78	14,13	91,25
4S1MP	5,46	0,00	8,69	89,07	4,09	5,71	11,19	74,65
4S2MP	3,91	12,79	12,17	69,46	3,72	27,4	18,42	67,90
4S1MPL	4,91	4,04	10,57	86,82	4,99	3,15	9,46	91,19
4S2MPL	4,84	7,57	10,95	85,66	4,62	4,50	10,43	84,37

\*procedimento de obtenção e preparação do pó.

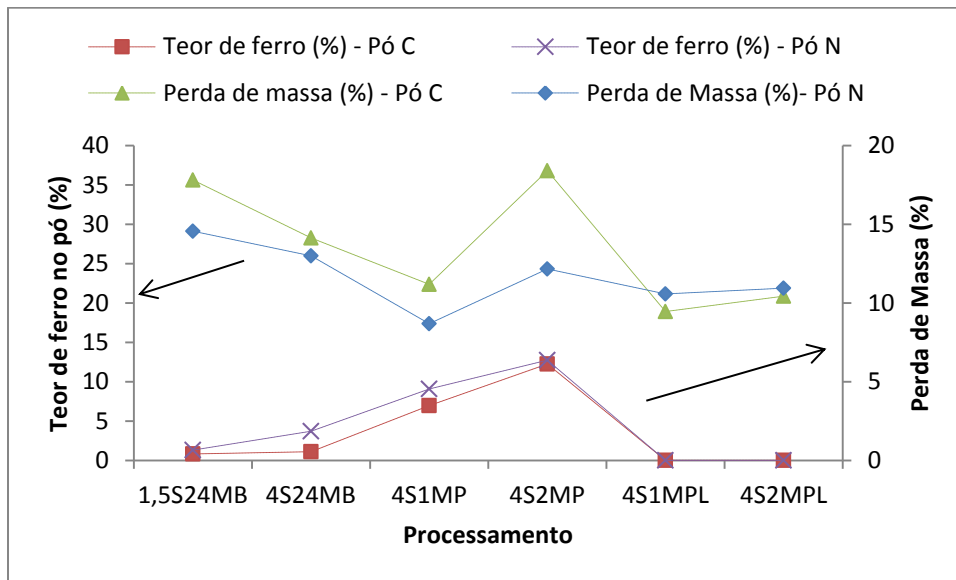


Figura 4.33 Perda de massa (PF) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N e o teor de ferro contaminante dos pós para os processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL.

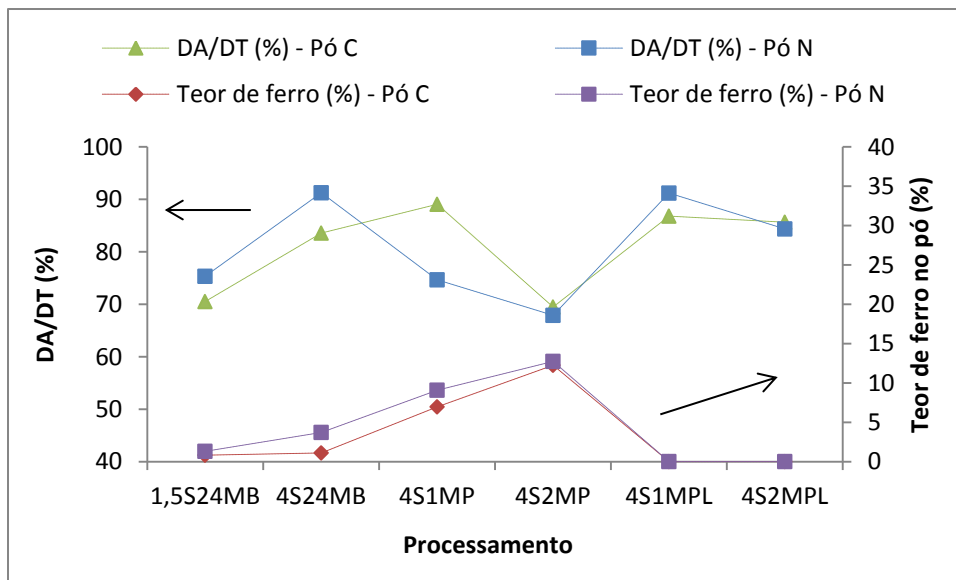


Figura 4.34 Densidade aparente em percentagem da densidade teórica (DA/DT) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N e o teor de ferro contaminante dos pós para os processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL.

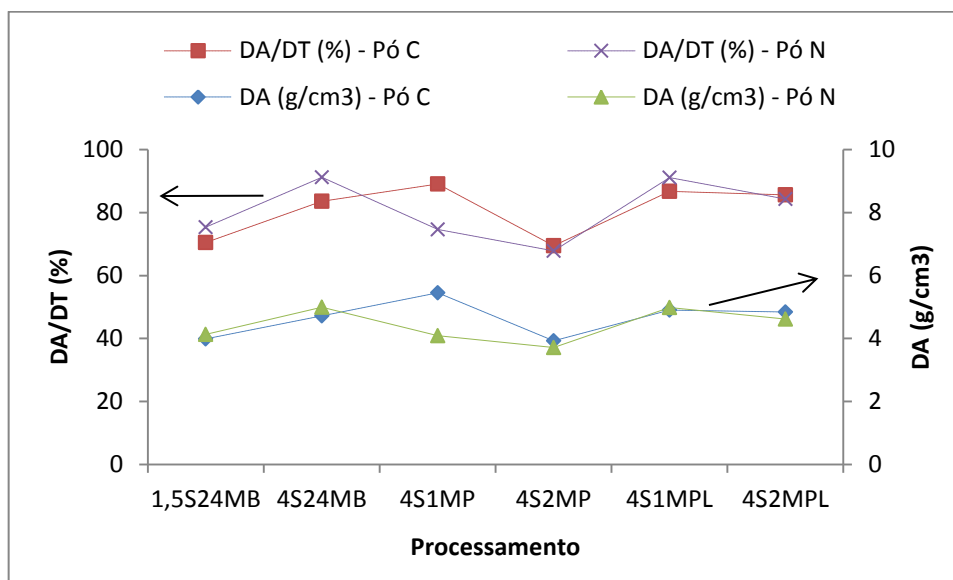


Figura 4.35 Densidade aparente (DA) e porcentagem da densidade teórica (DA/DT) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N, por meio dos processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL.

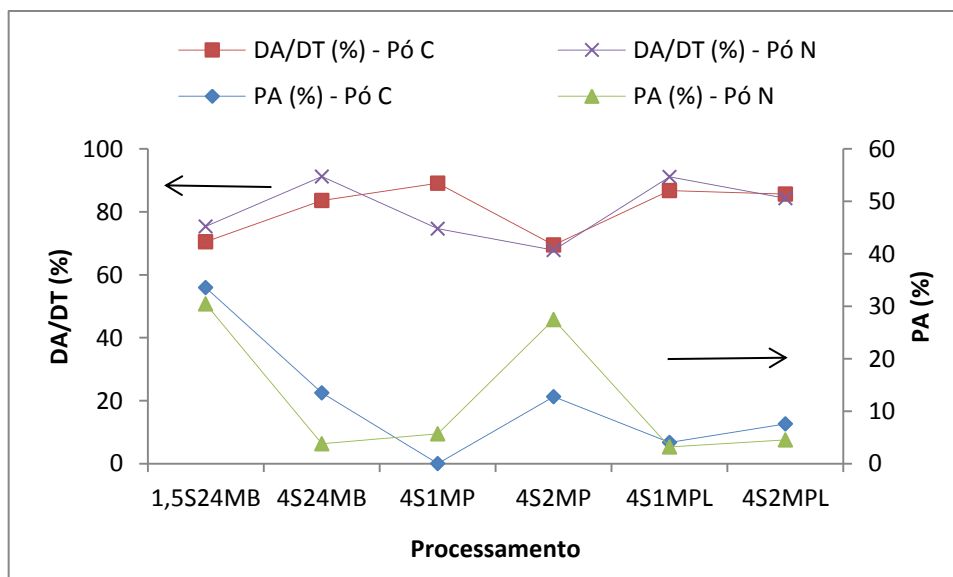


Figura 4.36 Densidade aparente em porcentagem da densidade teórica (DA/DT) e porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio dos processamentos: a) 1,5S24MB; b) 4S24MB; c) 4S1MP; d) 4S2MP; e) 4S1MPL; f) 4S2MPL.

#### **4.1.5.1 Difração de Raio X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir C e N por meio do processamento “4S1MPL”.**

A variação no processamento do pó C e N possibilitou variação nos valores da densidade aparente (%DT) conforme pôde ser verificado por meio da Tabela 4.8 e graficamente por meio das figuras Figuras 4.34 a 4.36; mostra que para um maior tempo de moagem em moinho de alta energia após a ignição favorecem ao aumento da densidade aparente (%DT) dos corpos de provas sinterizados. No entanto, um aumento na contaminação com ferro diminui a densidade consideravelmente (processamento 4S2MP).

Quanto aos pós lixiviados, conforme processamentos “4S1MPL” e “4S2MPL”, as densidades se elevam novamente. No entanto, os resultados mostram que o efeito do processamento com desaglomeração em moinho de bolas por 24 horas (4S24MB) sobre a densidade aparente (%DT) é compatível àquela alcançada pelo processamento de desaglomeração por meio de moinho planetário (4S1MPL). Portanto, os resultados alcançados mostram que a lixivia do ferro é condição essencial para melhoria da densidade aparente das amostras sinterizadas e que, provavelmente, o efeito negativo da contaminação deve estar em teores acima de 5%. Todavia, a lixivia ácida do pó ocasiona efeito deletério na sinterização do mesmo, devendo então, a critério, utilizar de outro processo de retirada do ferro contaminante.

Os difratogramas das superfícies polidas das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N obtidos por meio do processamento “4S1MPL” são apresentados através da Figura 4.37 que mostra a correspondência quanto à formação de fases e intensidades dos picos cristalinos.



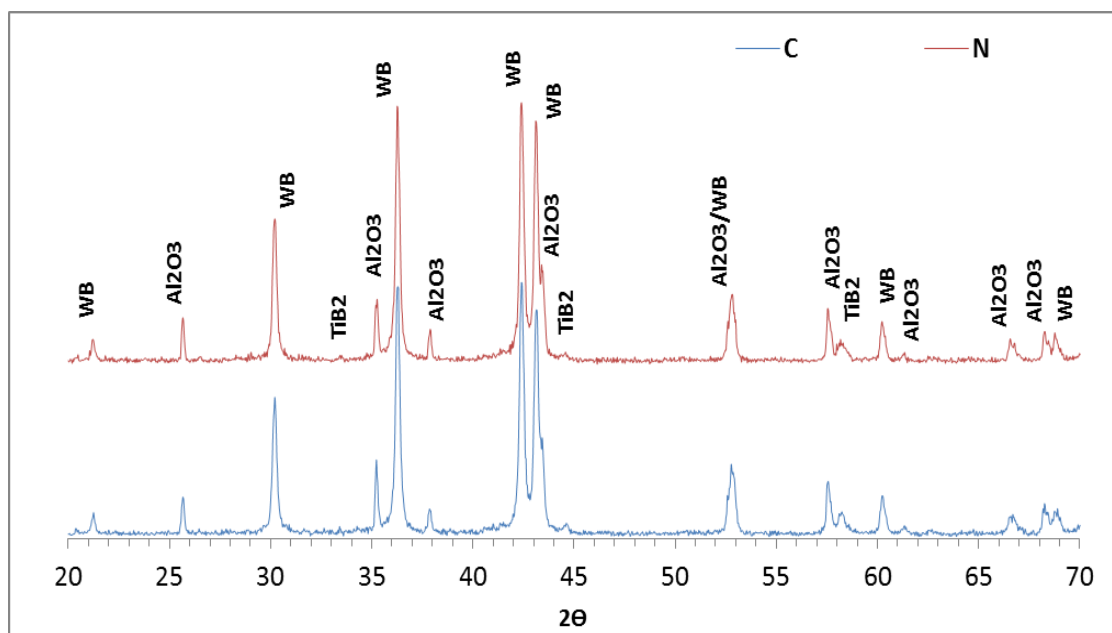


Figura 4.37 Difrátogramas da superfície polida das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio do processamento “4S1MPL”.

Os difratogramas das amostras sinterizadas mostram que não há a presença de picos cristalinos correspondentes às fases  $WB_2$  e  $W_2B_5$ . Dessa forma, a verificação da correspondência entre a maioria dos picos cristalinos apresentados para os pós C e N (Figura 4.12), no que se refere às fases  $WB_2$  e  $W_2B_5$ , não é confirmada após sinterização para um intervalo de ângulos  $2\theta$  entre 20 a 70° onde se observa a formação somente da fase WB. Pode-se atribuir esse fato a perda de boro durante a sinterização. No entanto, vários picos característicos da fase  $W_2B_5$  correspondente a  $WB_2$  estão entre os valores de 70° e 90° para  $2\theta$ .

As reações C e N, como já descrito em subitens anteriores, foram calculadas para obtenção de pós com percentuais de fases-produtos em mesma proporção com boretos de tungstênio teoricamente diferentes, no caso,  $WB_2$  e  $W_2B_5$  para as reações C e N respectivamente. Nas Figuras 4.38 e 4.39 apresentam-se imagens obtidas no MEV das amostras sinterizadas e polidas dos pós C e N, respectivamente, obtidos por meio do processamento “4S1MPL”. Observa-se que microestrutura e poros das amostras polidas

apresentam visualmente as mesmas características. No entanto, conforme pode ser visto por meio das imagens (Figuras 4.45 a 4.52) das amostras sinterizadas fraturadas para os pós C e N obtidos por meio do processamento “4S1MP” apresentam microestruturas e tamanhos de grão diferenciados.

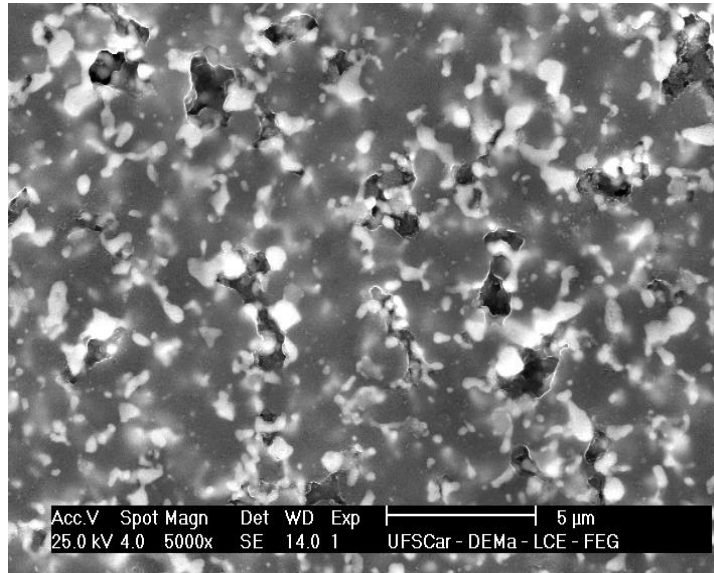


Figura 4.38 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio do processamento “4S1MPL”.

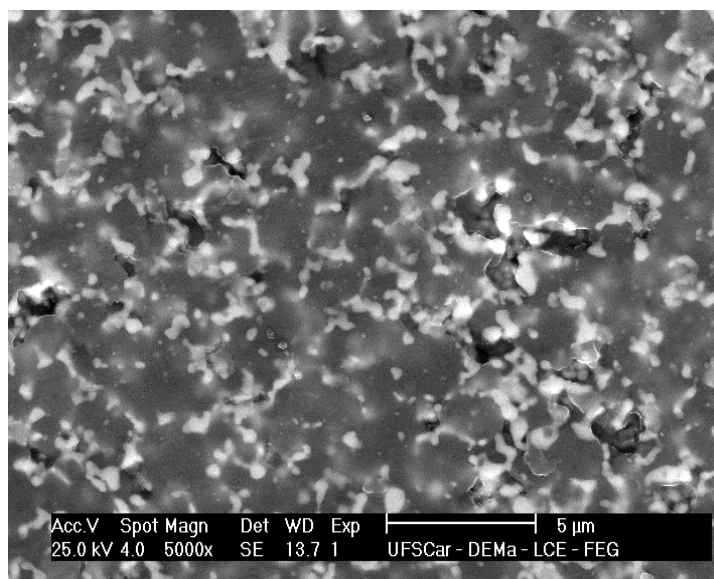


Figura 4.39 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio do processamento “4S1MPL”.

As Figuras 4.40 a 4.44 mostram a microscopia de varredura (MEV) das amostras produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio do processamento “4S1MPL”, conformados sob pressão uniaxial seguida da isostática e sinterizados a 1700°C sob alto vácuo. As imagens observadas após polimento das amostras sinterizadas apresentam trincas assim como “regiões” com concentrações possivelmente de alumina e impurezas, podendo ser bem visualizadas nas Figuras 4.42 e 4.43. Segundo Jeong e colaboradores [106], tais concentrações podem se tratar de crescimento anormal do grão (*AGG-Abnormal Grain Growth*) devido à presença de impurezas geralmente providas do desgaste dos elementos de moagem, da distribuição larga do tamanho de partículas ou densificação heterogênea devido à presença de aglomerados no pó. Outra possível justificativa para a formação das trincas é diferentes coeficientes de expansão térmica das fases presentes, mas é difícil afirmar tendo em vista que não foi encontrado na literatura o referido coeficiente para as fases WB, W<sub>2</sub>B e W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Para as duas composições a existência de trincas foram constantes até a presente fase deste trabalho, mesmo para pós não lixiviados sinterizados conforme pode ser verificado por meio da Figura 4.44.

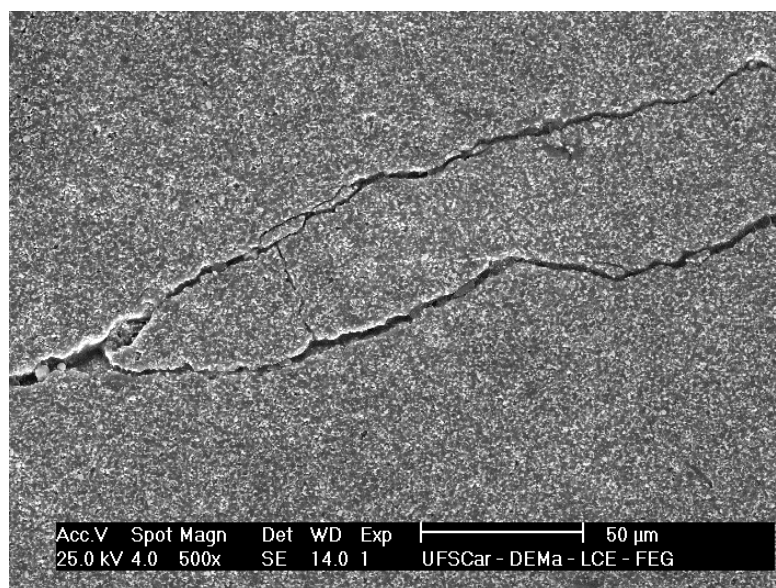


Figura 4.40 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó a partir da reação C por meio do processamento “4S1MPL”.

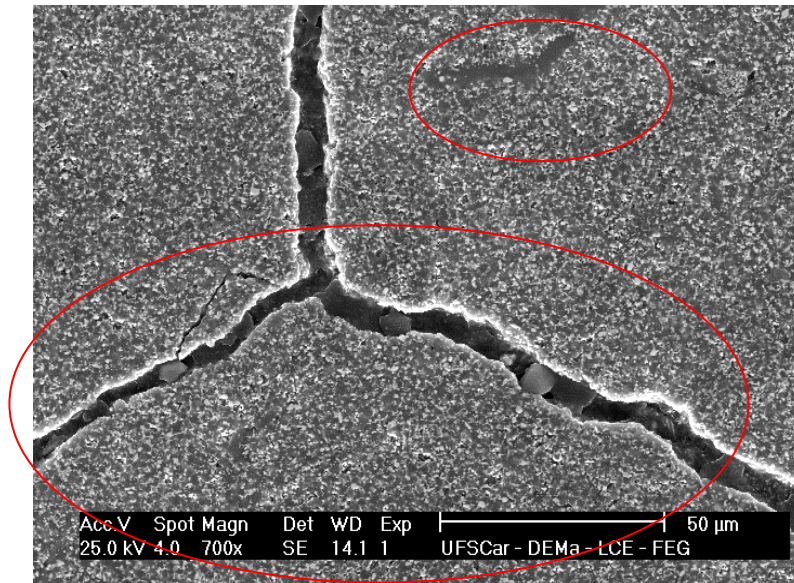


Figura 4.41 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio do processamento "4S1MPL

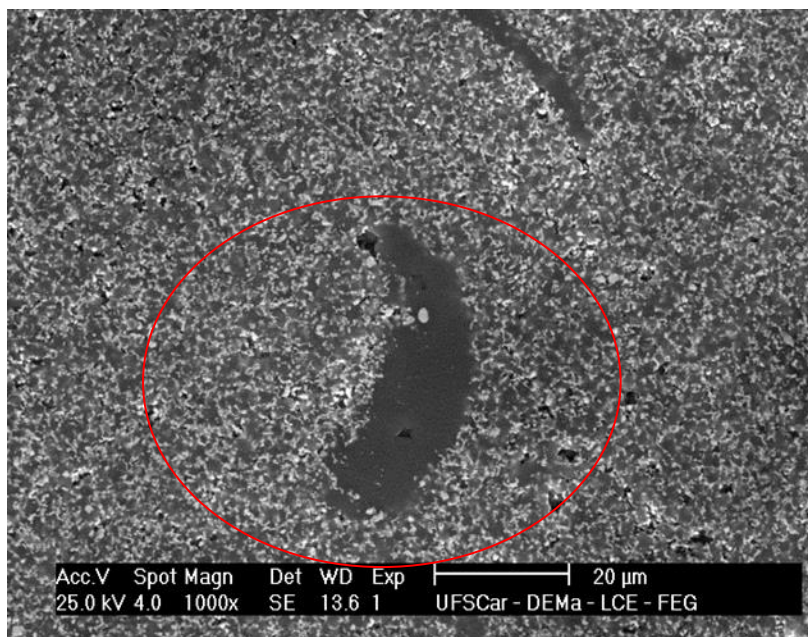


Figura 4.42 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio do processamento "4S1MPL".

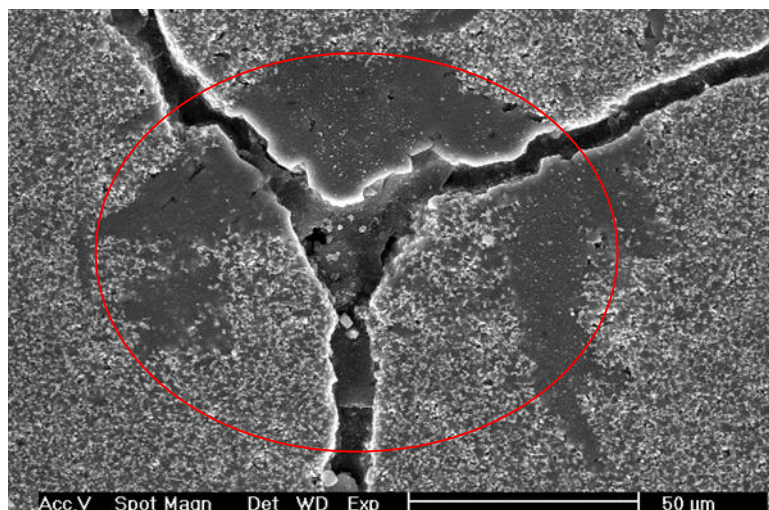


Figura 4.43 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio do processamento "4S1MPL".

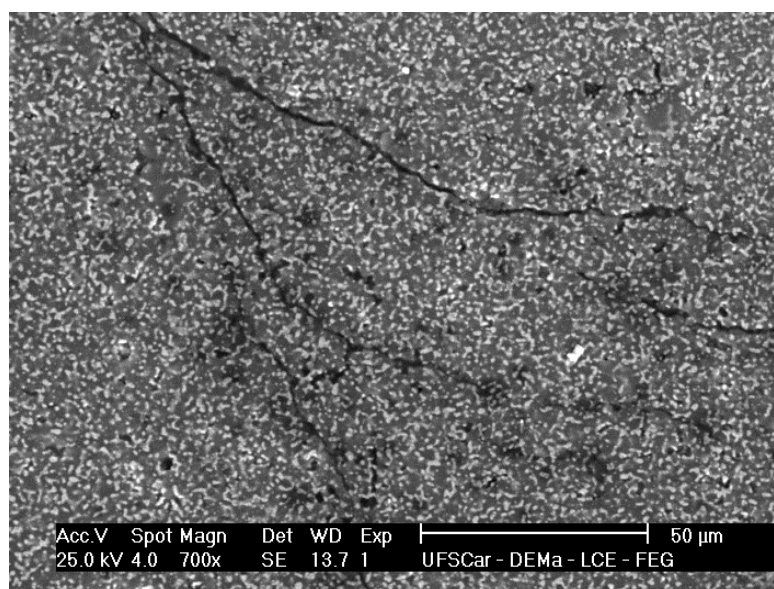


Figura 4.44 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio do processamento "4S24MB".

#### 4.1.5.2 Microscopia de varredura (MEV) da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das C e N.

As Figuras 4.45 a 4.52 mostram as superfícies de fratura das amostras sinterizadas produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio dos processamentos “1,5S24MB” e “4S1MP” e sinterizados a 1700°C. É possível verificar em todas as imagens que há uma distribuição uniforme das fases formadas. As estruturas formadas e os tamanhos de grão formados são relativamente diferentes, sendo que para as amostras do pó C sinterizadas os grãos mantiveram-se com pouco crescimento com a variação do processamento apresentando estruturas compatíveis com as fases formadas. No caso das amostras do pó N sinterizadas, os grãos apresentaram-se grosseiros na mudança de processamento e ainda apresenta microestruturas com grãos alongados. No que diz respeito ao teor de ferro contaminante, não é possível destacar nas imagens a influência deste. No entanto, as fases podem ser identificadas facilmente pelas cores e volumes presentes, sendo parte cinza a alumina e as claras para os boretos de tungstênio e de titânio.

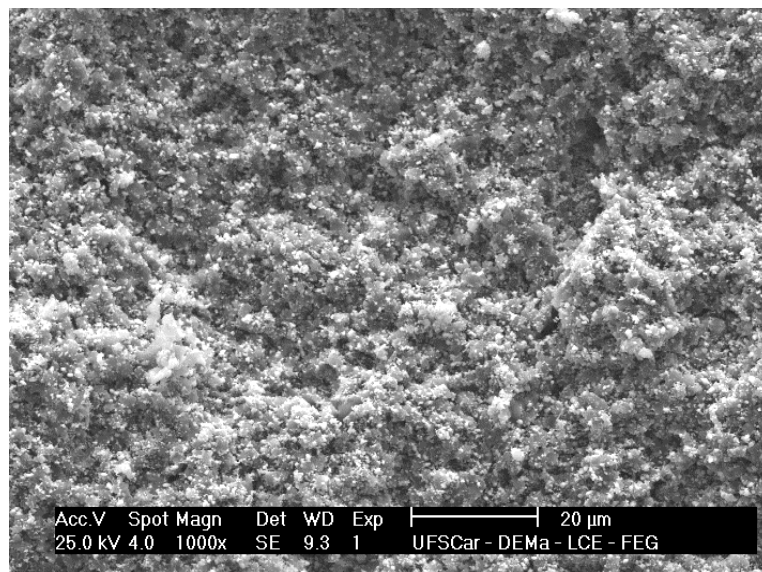


Figura 4.45 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio processamento “1,5S24MB”.

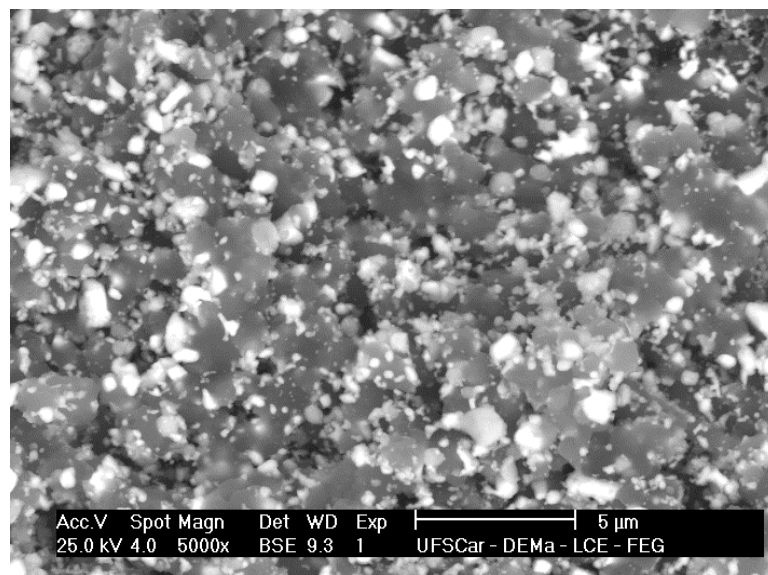


Figura 4.46 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio processamento “1,5S24MB”.

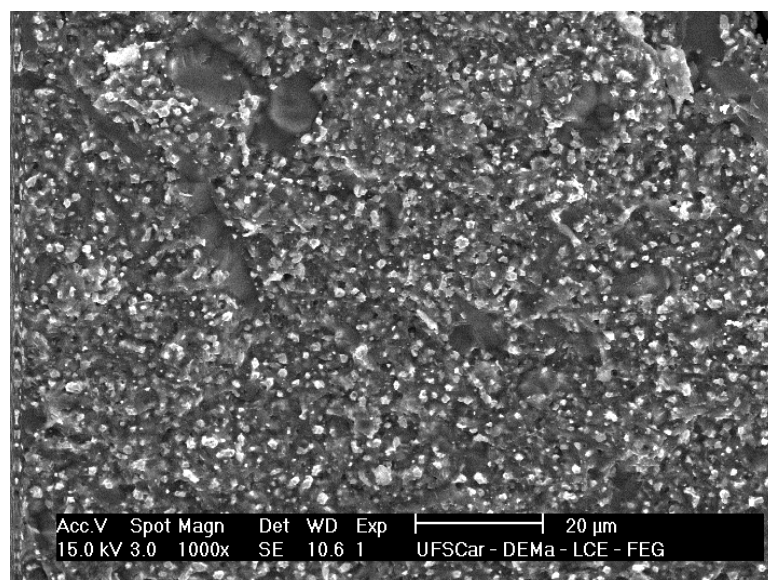


Figura 4.47 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da s superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio processamento “4S1MP”.

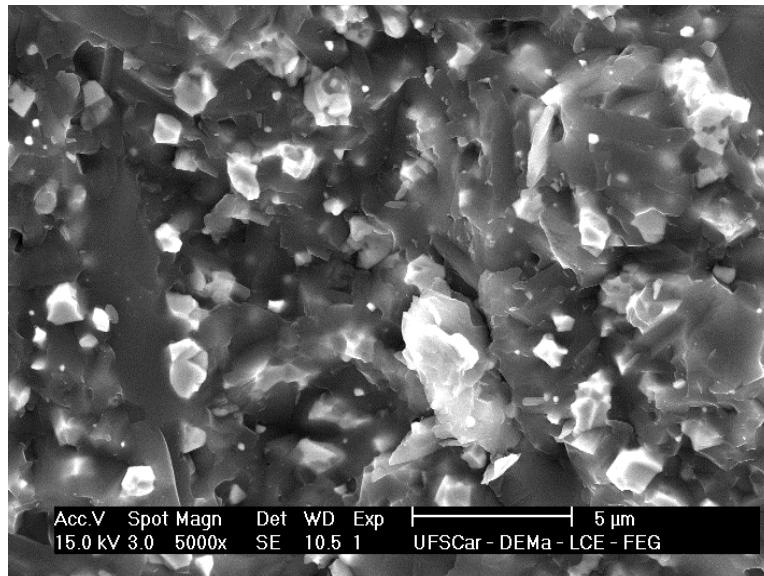


Figura 4.48 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C por meio processamento “4S1MP”.

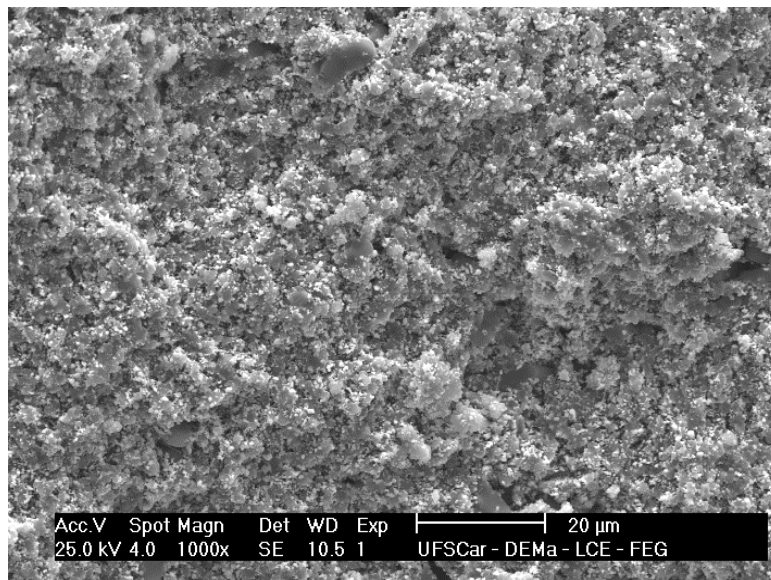


Figura 4.49 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da s superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio processamento “1,5S24MB”.



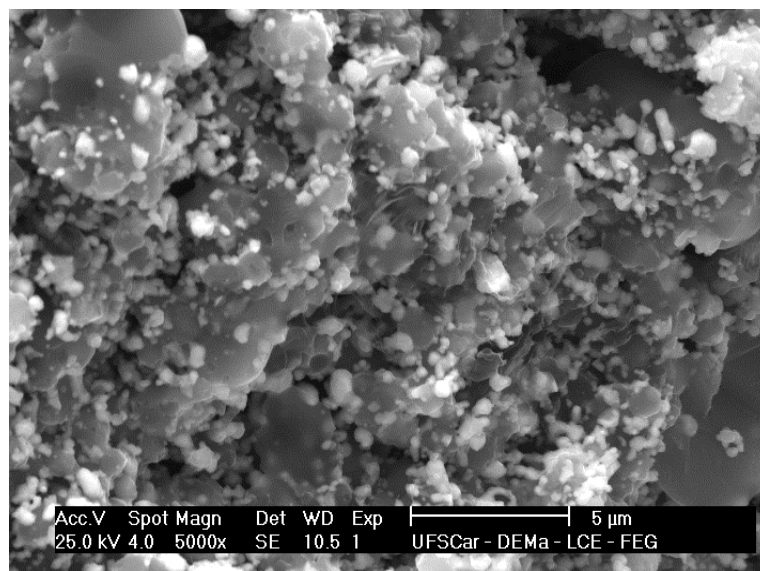


Figura 4.50 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó a verde foi obtido a partir da reação N por meio processamento “1,5S24MB”.

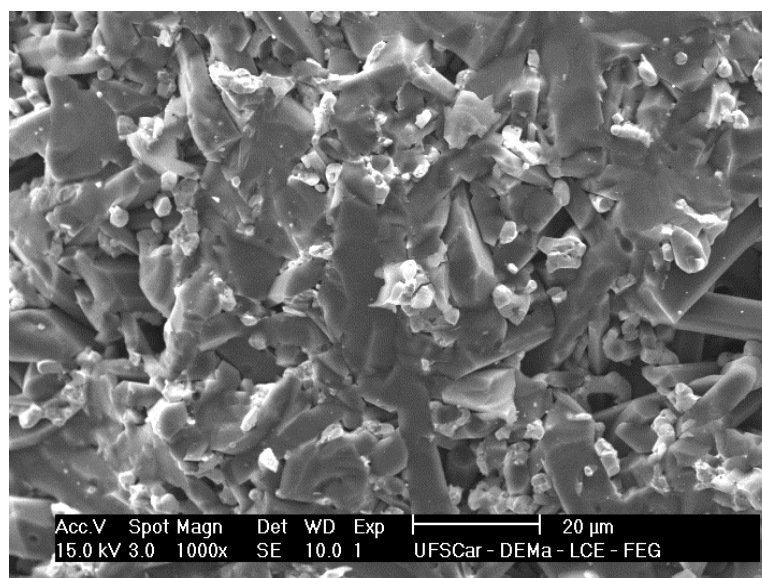


Figura 4.51 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio processamento “4S1MP”.

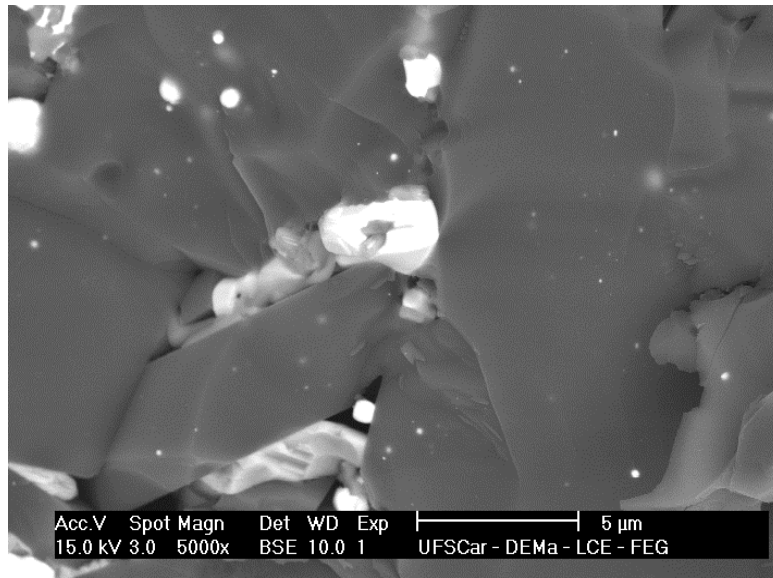


Figura 4.52 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação N por meio processamento "4S1MP".

Tendo em vistas os resultados alcançados, após sinterização, para os pós obtidos a partir das reações C e N por meio de diferentes processamentos foi feita uma avaliação da dureza das amostras sinterizadas cujo processamento do pó foi "4S1MPL".

A Figura 4.53 apresenta os valores de dureza Vickers e mostra que os valores são diferentes para os dois pós com valores médios de 10,86 e 16,35 GPa para os pós C e N respectivamente, mostrando que os resultados alcançados podem estar relacionados com as microestruturas encontradas.

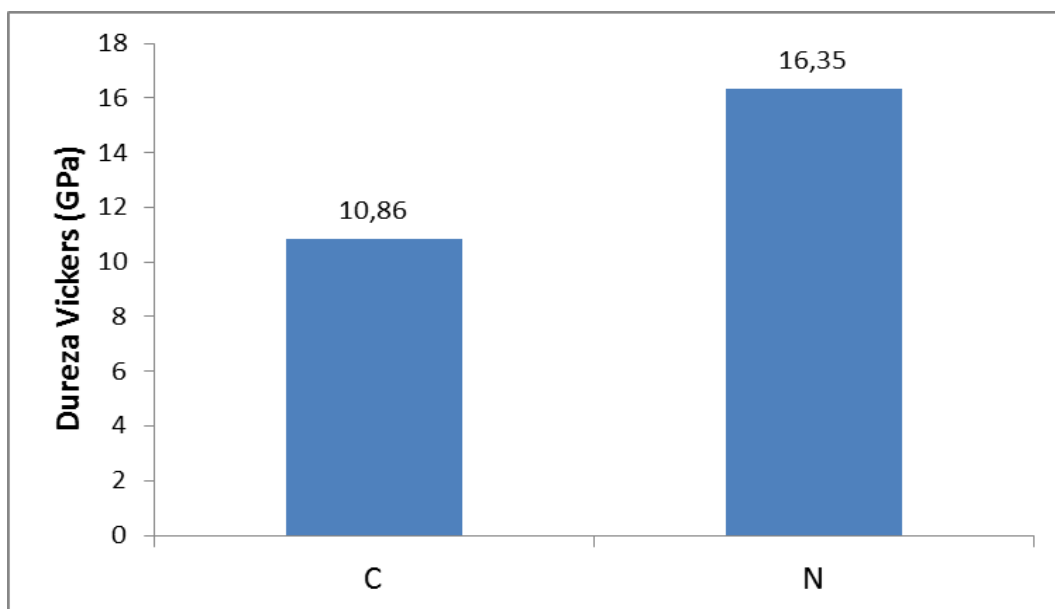


Figura 4.53 Dureza Vickers das amostras sinterizadas 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N por meio do processamento “4S1MPL”.

É consistente dizer que um ponto crítico encontrado nesta fase do estudo foi o nível de contaminação por ferro durante a moagem e processamento do pó, principalmente quando da utilização do moinho planetário.

No caso, as amostras dos pós obtidos a partir das reações C e N lixiviados e sinterizados apresentaram várias trincas, laminadas e/ou com presenças de manchas superficiais, aumento de volume aparente conforme pode ser visualizadas por meio da Figura 4.54.

Como já mencionado, a lixivia ácida do ferro oferece efeito deletério aos pós estudados, tendo em vista que o ácido clorídrico ataca a fase  $TiB_2$ . No entanto, devido aos pós lixiviados apresentarem baixo volume da referida fase permitiu a obtenção de amostra sinterizadas “sem defeito aparente” onde foi possível a obtenção das densidades aparentes e durezas conforme resultados já mostrados.



Figura 4.54 Amostras sinterizadas a 1700°C produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e N e lixiviados com solução 20% de ácido clorídrico.

#### 4.1.5.3 Caracterização por meio de DRX do pó obtido a partir da reação C com adições.

Como forma de avaliar a reatividade do pó, almejando obter as fases desejadas e principalmente, garantir a formação majoritária do boreto de tungstênio calculado, foram procedidas reações C com adição de alumínio metálico ( $A^\circ$ ), óxido de boro ( $B_2O_3$ ) e Alumina ( $Al_2O_3$  – AKPN Sumitomo Chemical) em 2% em peso.

De acordo com a Figura 4.55, apesar das adições efetuadas, os pós reagidos não mostram alterações relevantes por meio de seus difratogramas quando comparados ao do pó C obtido a partir da reação sem uso de adições. No caso da adição em 2% de alumina observa-se desaparecimento de picos característicos da fase  $WB_2$  como, por exemplo, em  $2\theta$  de valores aproximados a  $39,9^\circ$  e  $48,1^\circ$  uma vez que os mesmos coincidem com os da alumina.

Uma pequena variação de temperatura foi também verificada durante o pico de ignição para o pó C com e sem adição de alumina o que pode indicar um abaixamento na temperatura adiabática da reação. Portanto, a adição da alumina entra na reação como diluente, levando também ao aumento do tempo de ignição conforme pode ser visto por meio da Figura 4.56.

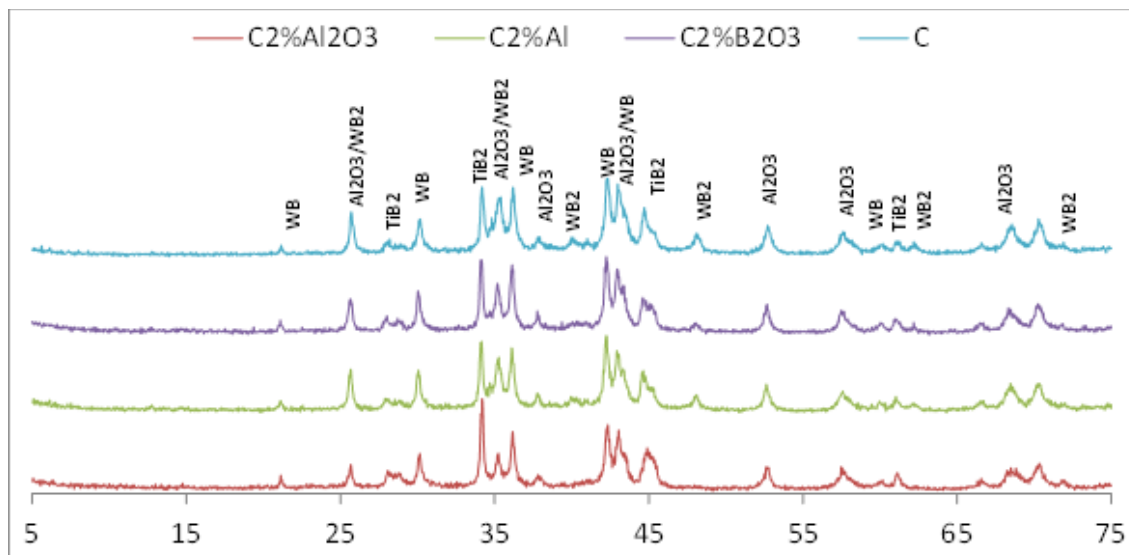


Figura 4.55 Difratogramas dos pós obtidos a partir da reação C com adição de 2% de alumínio metálico, óxido de boro e alumina.

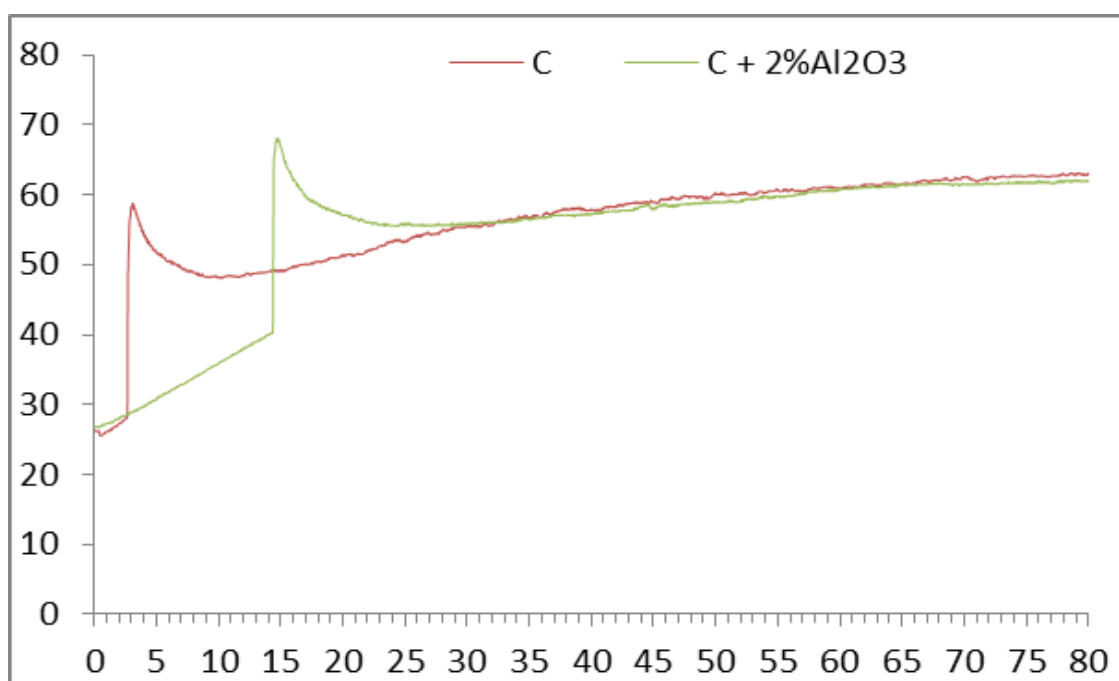


Figura 4.56 Evolução da temperatura x tempo durante a moagem em moinho de alta energia dos precursores da reação C sem adição e com adição de 2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.1.5.4 Caracterização por meio de DRX do pó obtido a partir da reação C após formação do pico de ignição.

Uma forma de verificar se os reagentes sofrem reações de combinação ou deslocamento para a formação das fases por meio da moagem reativa de alta energia usou-se o artifício de interromper a moagem no pico exotérmico, onde o desenvolvimento da temperatura externa ao moinho foi acompanhado por meio de leitor digital da *Raytek – Thermolet MID*, percebendo o ponto máximo de pico a 64,5°C sendo o moinho desligado no alcance de 57,5°C.

A Figura 4.57 mostra que no pó obtido por meio da interrupção de moagem conforme descrito, acusa que a presença de precursores não reagidos, no caso, o óxido de tungstênio e óxido de titânio e, provavelmente óxido de boro não detectável por DRX. Foi detectada, também, a presença de boreto de ferro. Curiosamente, todos os pós-reagidos, conforme reações anunciadas na Tabela 4.1, por meio de moagem contínua após tempo de ignição não apresentam a presença deste boreto e nem dos referidos óxidos.

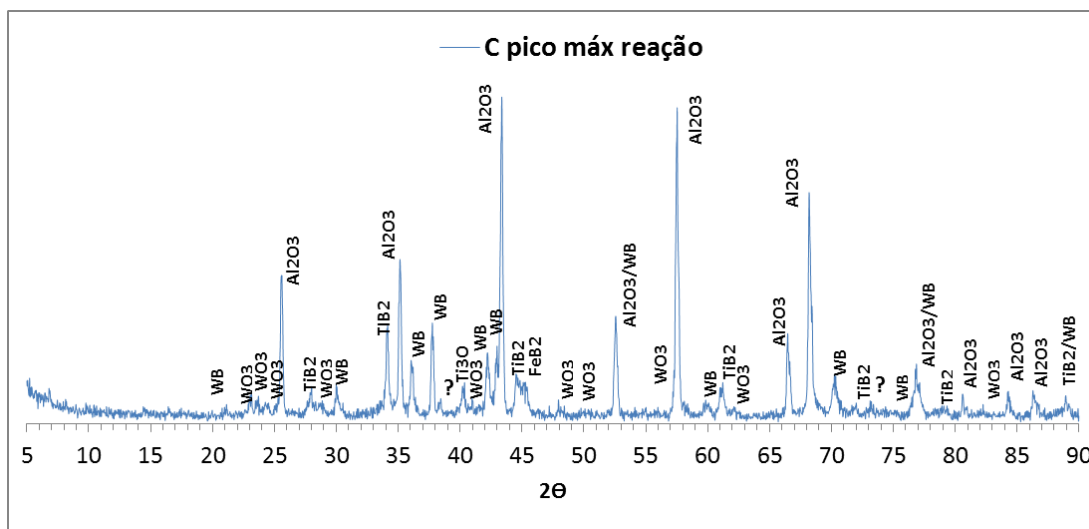


Figura 4.57 Difratograma do pó obtido por meio da reação C interrompida logo após a execução máxima do pico exotérmico.

A Figura 4.58 mostra a microscopia de varredura do pó obtido por meio da reação C interrompida um pouco após a execução máxima do pico exotérmico. As imagens confirmam que as fases-produtos pretendidas não foram formadas por completo, evidenciando a necessidade da continuidade da moagem durante o declínio total do referido pico.

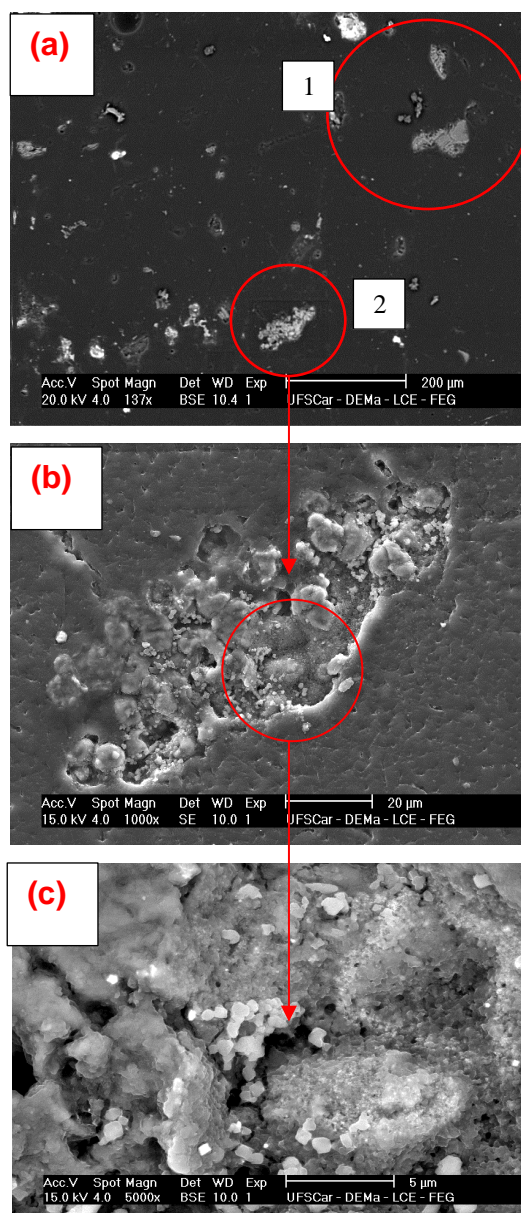


Figura 4.58 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó obtido a partir da reação C com moagem interrompida logo após a execução máxima do pico exotérmico.

Como pode ser visto por meio da Figura 4.58 há formação de grandes agregados (a)-1, provavelmente compostos pelas fases pretendidas em solução sólida e, evidências da reação incompleta (a)-2, mostrando a formação das fases pretendidas e precursores não reagidos (b) e (c).

Os estudos até aqui realizados e considerados exploratórios, mostraram que:

1. O aumento do tempo de moagem do pó após reação possibilita maior destruição dos agregados formados e promoção de maior área superficial, promovendo melhores propriedades físicas após sinterização.

2. A granulometria de partida dos precursores influencia nas reações de troca ou deslocamento na síntese por moagem reativa, possibilitando maior cristalinidade do pó reagido.

3. A contaminação do pó eleva-se com o tempo de moagem, sendo ainda maior dependendo do tipo de moinho utilizado no processo de desaglomeração.

4. A natureza e o volume das fases presentes influenciam decisivamente nas propriedades físicas e mecânicas dos pós após sinterizados.

5. A densidade das amostras é aumentada para maiores tempos de moagem e diminuída com o aumento do teor de ferro contaminante.

Sendo assim, foram selecionadas duas composições para um novo processamento onde foi avaliada principalmente a influência do tempo de moagem do pó após a ignição e temperatura de sinterização sobre aos valores de densidade aparente (%DT) desses pós. Isto justificado principalmente pelo aparecimento das trincas nas na maior parte das amostras sinterizadas. Sendo assim, foram escolhidas as composições C e G cujos percentuais volumétricos dos produtos calculados são respectivamente 76,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 16%  $\text{WB}_2$  – 7,3%  $\text{TiB}_2$  e 74,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 18,7%  $\text{WB}$  – 6,7%  $\text{TiB}_2$ .

A escolha das duas reações se deu principalmente pelos valores de densidades aparentes obtidos a partir dos corpos de prova sinterizados durante os estudos iniciais, sendo que a primeira apresentou valores de densidade mais baixos quando comparados a todos os pós sinterizados; já a segunda com valores mais significativos acima de 90% da densidade teórica.



Assim, para esta etapa do trabalho os pós obtidos por meio das reações C e G foram moídos por 1,5h, 3h, 5h e 8h após tempo de ignição e foram desaglomerados por meio de moinho de bolas e/ou moinho Planetário. Neste caso, para desaglomeração em moinho de bolas foram utilizadas bolas de alumina de 5mm tendo em vista a contaminação por zircônia conforme verificado nos estudos iniciais.

A metodologia de desaglomeração, tanto em moinho de bolas como em moinho planetário foi mantida. Não foi realizado a lixivia dos pós tendo em vista ao ataque do ácido clorídrico sobre fase  $TiB_2$ , mantendo-se assim o ferro contaminante.

#### **4.1.6 Caracterização por meio de DRX dos pós obtidos a partir das reações C e G por meio da moagem de alta energia para diferentes tempos de moagem.**

As Figuras 4.59 e 4.60 mostram os DRX dos pós-obtidos a partir das reações C e G para tempos de 1,5h, 3,0h, 5,0h e 8,0h de moagem após tempo para ignição.

Os difratogramas acusam a presença das mesmas fases para os mesmos tempos de moagem, observa-se que os pós com maiores tempos de moagem apresentam picos menores e mais largos o que mostra a diminuição do tamanho de cristalito dos mesmos.

Igualmente aos pós obtidos nos estudos iniciais, para as duas reações manifestam a presença de outras fases boretos além daquelas que foram calculadas com equilíbrio molar, no caso  $WB_2$  e WB para as reações C e G respectivamente.

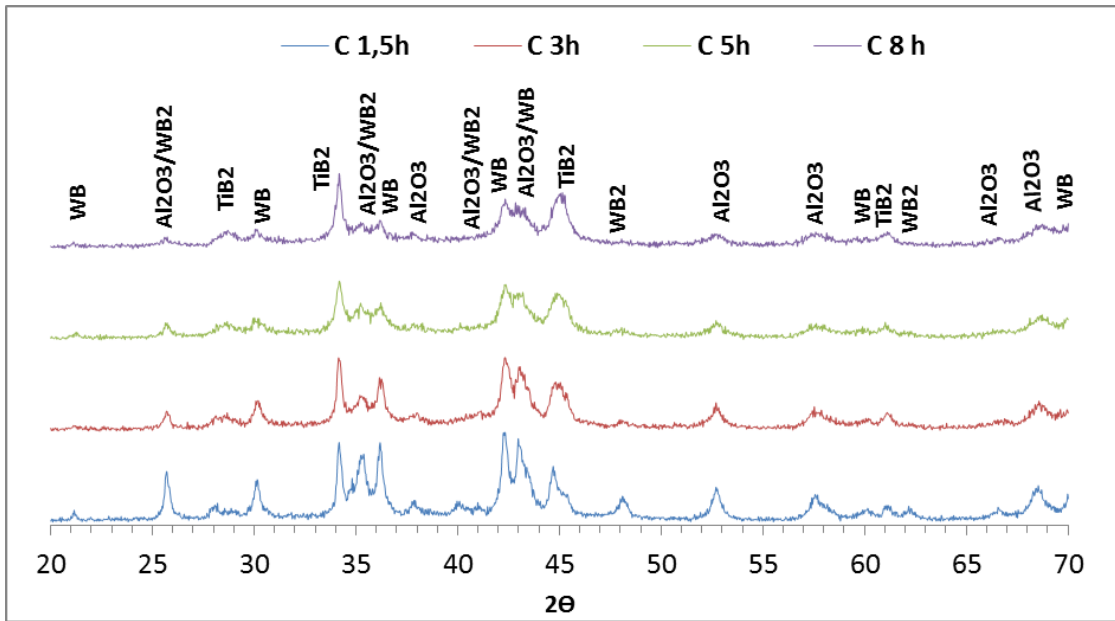


Figura 4.59 Difratoogramas dos pós obtidos a partir da reação C para tempos de 1,5h, 3,0h, 5,0h e 8,0h de moagem de alta energia após tempo para ignição.

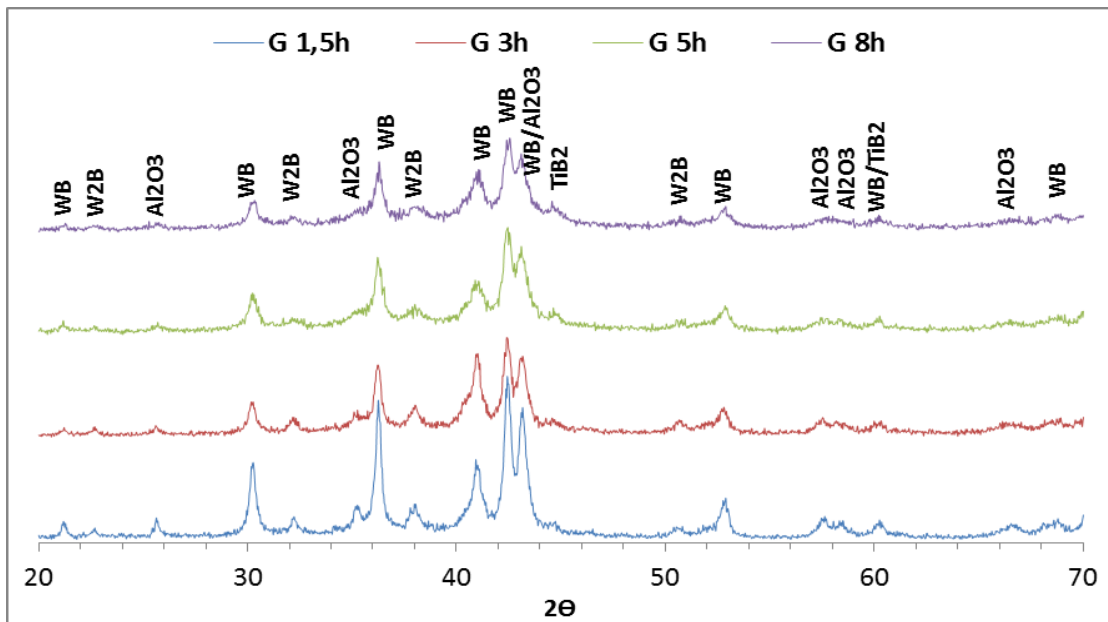


Figura 4.60 Difratoogramas dos pós obtidos a partir da reação G para tempos de 1,5h, 3,0h, 5,0h e 8,0h de moagem de alta energia após tempo para ignição.

#### **4.1.7 Distribuição do tamanho de partículas dos pós obtidos a partir das reações C e G**

A Figura 4.61 mostra a distribuição de tamanho de partículas (DTP) do pó obtido por meio da reação C para os tempos de 1,5, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia após o tempo de ignição, quando desaglomerado em moinho de bolas e moinho planetário. É possível verificar a eficiência da desaglomeração em moinho planetário para todos os tempos de moagem. No entanto, os pós moídos em moinho de alta energia por 1,5h, 3h e 5h e desaglomerados moinho de bolas apresentam curvas granulométricas incoerentes.

As curvas obtidas para os pós moídos em moinho de alta energia mostram incoerência para o tempo de moagem de 8h pois apresenta maiores tamanho médio de partículas. Por outro lado é verificado que o efeito do tempo de moagem e da desaglomeração posterior implica numa distribuição continua de menores partículas para o pó moído por 8h. Os patamares (região circulada) presentes em algumas curvas nas curvas, indicando a descontinuidade do tamanho de partículas, pode ter relação com re-aglomerações no pó devido ao período transcorrido entre a obtenção do mesmo e a realização do ensaio. Portanto, pode-se concluir de maneira geral que para os pós obtidos a partir da reação C o efeito do processamento na distribuição de tamanho de partículas apresentam curvas com características divergentes e não esperadas, principalmente para 3h e 5h de moagem.

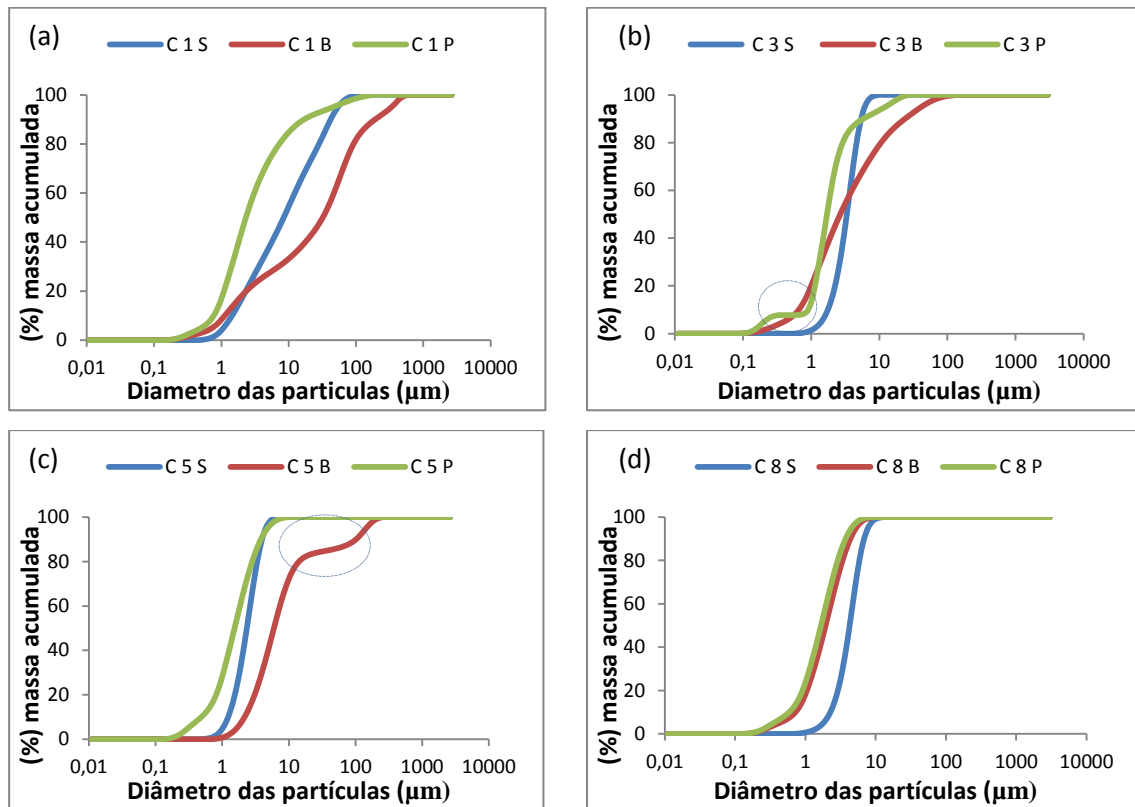


Figura 4.61 Distribuição do tamanho de partículas dos pós obtidos a partir da reação (C), desaglomerado em moinho de bolas (B) e em moinho planetário (P) após moagem em moinho de alta energia (S) para os tempos: (a)-1,5h, (b)-3,0h, (c)-5,0h e (d)-8,0h.

A Figura 4.62 mostra a distribuição de tamanho de partículas (DTP) do pó obtido por meio da reação G para os tempos de 1,5, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia após o tempo de ignição, quando desaglomerado em moinho de bolas e moinho planetário. É possível verificar a eficiência da desaglomeração tanto em moinho de bolas quanto em moinho planetário para todos tempos de moagem. No caso da moagem em moinho de alta energia verifica-se não há variação relevante na distribuição de tamanho de partículas para os tempos de moagem em moinho de alta energia, sendo que para o tempo de moagem de 5h a curva se mostra não coerente com os resultados encontrados para os outros tempos. As curvas granulométricas no que se referem à desaglomeração em moinho de bolas e planetário mostram efeitos semelhantes quanto ao tamanho médio das partículas. As curvas obtidas para

8h de moagem em moinho de alta energia e desaglomerados tanto em moinho de bolas como em planetário mostram resultados divergentes em relação aos outros três tempos de moagem, ou seja, o efeito do tempo de moagem e da desaglomeração posterior implicou numa distribuição contínua com tamanho de partículas equivalentes. A presença de patamar (região circulada) pode ter relação com re-aglomerações no pó.

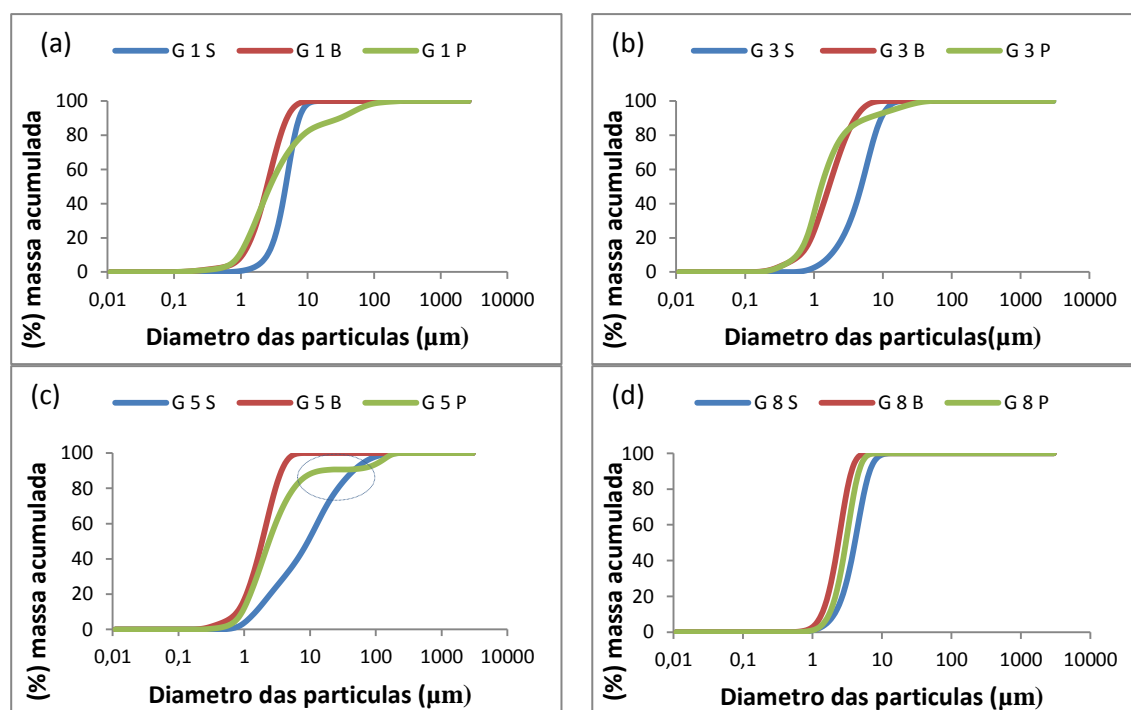


Figura 4.62 Distribuição do tamanho de partículas dos pós obtidos a partir da reação (G), desaglomerado em moinho de bolas (B) e em moinho planetário (P) após moagem em moinho de alta energia (S) para os tempos: (a)-1,5h, (b)-3,0h, (c)-5,0h e (d)-8,0h.

#### 4.1.8 Sinterização, a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo, das amostras produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e G.

Os pós obtidos a partir das reações C e G em moinhos de alta energia para os tempos de 1,5h, 3h, 5h e 8h após tempo para ignição foram desaglomerados tanto em moinho de bolas como em moinho planetário

seguido de moinho de bolas. Foram secos conforme procedimento padrão (por fluxo de ar) e conformados por meio de pressão uniaxial de 50MPa seguida de pressão isostática de 200MPa. Os pós foram sinterizados a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo.

As Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12 mostram as densidades aparentes (%DT) e demais parâmetros de interesse dos pós sinterizados nas referidas temperaturas. Podem ser verificados que para o pó obtido a partir da reação C apresenta valores de densidade aparente relativamente maior para os tempos de moagem de 1,5h e 8h tanto para a desaglomeração em moinho de bolas quanto no planetário para as três temperaturas de queima, sendo os maiores valores para 1650 e 1700°C. Este acontecimento deve estar relacionado com a superfície específica do pós ou distribuição de tamanho de partículas conforme pode ser visto na Figura 4.61, o nível de contaminação do pó por ferro e às temperaturas de queima. No caso, os maiores valores de densidade aparente apresentado para os tempos de 1,5h e 8h pode estar relacionados à condição do primeiro ter nível de contaminação mínimo apesar de apresentar maior tamanho de partícula e no segundo, o contrário disso.

Os valores das densidades obtidas a partir do pó G, desaglomerado em moinho de bolas e sinterizados, são similares aos estudos iniciais. De acordo com as Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11, o pó G sinterizado apresenta valores de densidade crescentes com a temperatura de queima. Para cada patamar de queima os valores se mantem bem próximos para os quatro tempos de moagem. No entanto, os pós desaglomerados em moinho planetário cujo teor de ferro é maior apresentam maiores densidades quando comparados aos valores obtidos para os pós desaglomerados somente em moinho de bolas cujo percentual de contaminação por ferro é menor.

No caso do pó obtido por meio da reação G, o efeito do ferro contaminante parece não afetar as densidades aparentes, exceto para o maior tempo de moagem em moinho de alta energia. De acordo com os estudos iniciais os maiores valores encontrados não são condizentes, sendo que se esperava uma redução na densidade tal como ocorreu para o pó obtido a partir da reação C. Contudo, estes resultados podem ser explicados pelo efeito do

referido moinho na distribuição granulométrica final do pó e o nível de contaminação por ferro. Outro aspecto que merece atenção é quanto ao valor de densidade aparente (%DT) encontrada acima de 100% para o pó G sinterizado a 1700°C. Justificando que as densidades das amostras sinterizadas provavelmente são um pouco maior que a densidade real do pó a verde (utilizada como densidade teórica).

Tabela 4.9 Densidade Aparente (DA) e em percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA), Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e G com 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia após tempo para ignição e desaglomerados em moinho de bolas e moinho planetário.

Tempo de Moagem (h)	Pó C				Pó G			
	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)
	MOINHO DE BOLAS							
1,0	3,39	36,93	11,19	59,97	5,27	2,59	7,15	86,12
3,0	3,22	38,17	10,90	56,94	4,64	16,54	5,81	75,85
5,0	3,08	40,50	9,29	54,55	4,68	16,79	8,79	76,51
8,0	4,06	8,78	9,52	71,80	4,64	17,56	8,31	75,89
	MOINHO PLANETÁRIO							
1,0	3,56	34,64	7,02	63,03	4,72	17,91	5,68	77,12
3,0	3,33	37,90	7,34	58,92	5,02	12,03	4,72	82,01
5,0	3,20	40,20	7,837	56,61	5,580	0,89	4,99	91,00
8,0	4,03	22,29	6,92	71,41	5,62	0,00	4,34	91,80

Tabela 4.10 Densidade Aparente (DA) e em percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PF) de amostras sinterizadas 1650°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e G com 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem após tempo para ignição e desaglomerados em moinho de bolas e moinho planetário.

Tempo de Moagem (h)	Pó C				Pó G			
	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)
	MOINHO DE BOLAS							
1,0	4,61	2,29	10,95	81,52	5,53	3,60	9,20	90,30
3,0	3,47	38,10	12,22	61,46	5,42	2,61	9,33	88,58
5,0	3,90	30,87	14,20	69,06	5,07	9,17	10,60	82,84
8,0	4,57	5,34	11,95	80,85	5,23	4,17	8,487	85,44
	MOINHO PLANETÁRIO							
1,0	3,76	31,93	9,84	66,58	5,54	4,35	6,06	90,58
3,0	3,59	37,21	9,81	63,53	5,60	1,75	5,07	91,518
5,0	3,50	39,29	10,65	61,98	5,76	1,82	5,39	94,10
8,0	4,50	13,77	8,43	79,57	5,690	0,86	4,60	92,95



Tabela 4.11 Densidade Aparente (DA) e em percentagem da densidade teórica (DA/DT), Porosidade Aparente (PA) e Perda de Massa (PF) das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir das reações C e G com 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia após tempo de ignição e desaglomerados em moinho de bolas e moinho planetário.

Tempo de Moagem (h)	Pó C				Pó G			
	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	PA (%)	PF (%)	DA/DT (%)
MOINHO DE BOLAS								
1,0	4,41	22,22	12,90	78,06	5,75	0,93	7,67	93,98
3,0	3,73	34,84	14,67	65,92	5,77	0,92	7,93	94,21
5,0	3,53	38,79	13,02	62,47	5,79	0,92	7,89	94,66
8,0	4,77	1,54	9,64	84,47	5,54	1,77	7,54	90,58
MOINHO PLANETÁRIO								
1,0	3,81	33,13	10,02	67,48	5,86	0,91	5,72	95,73
3,0	3,64	36,53	11,66	64,37	6,14	1,91	5,72	100,29
5,0	3,46	40,23	11,37	61,17	6,07	1,89	4,30	99,19
8,0	4,57	13,87	9,04	80,80	5,76	0,90	3,80	94,10

As Figuras 4.63 e 4.64 mostram a contaminação por ferro para os pós C e G respectivamente em função do tempo de moagem em moinho de alta energia.

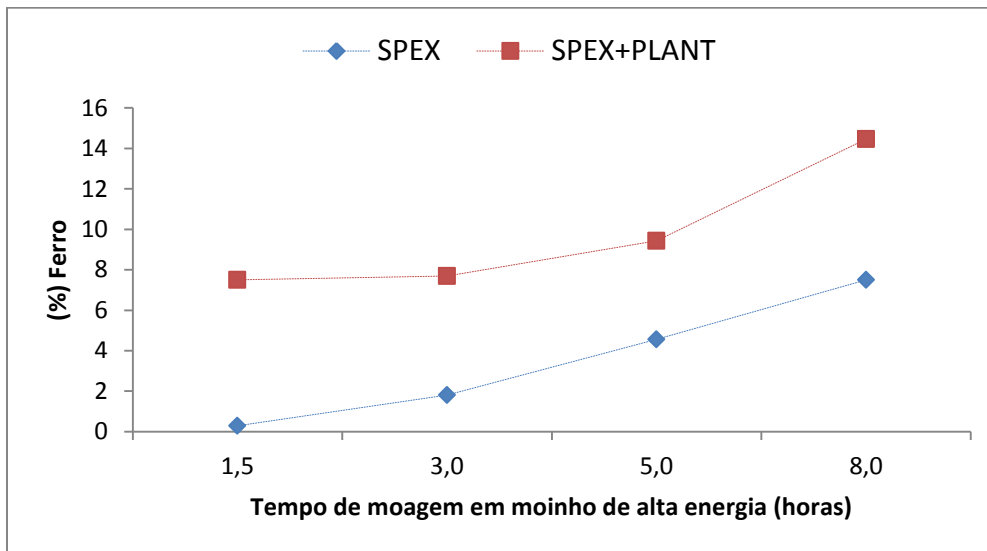


Figura 4.63 Contaminação por ferro (%) do pó obtido a partir da reação C para 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia e após desaglomeração em moinho planetário.

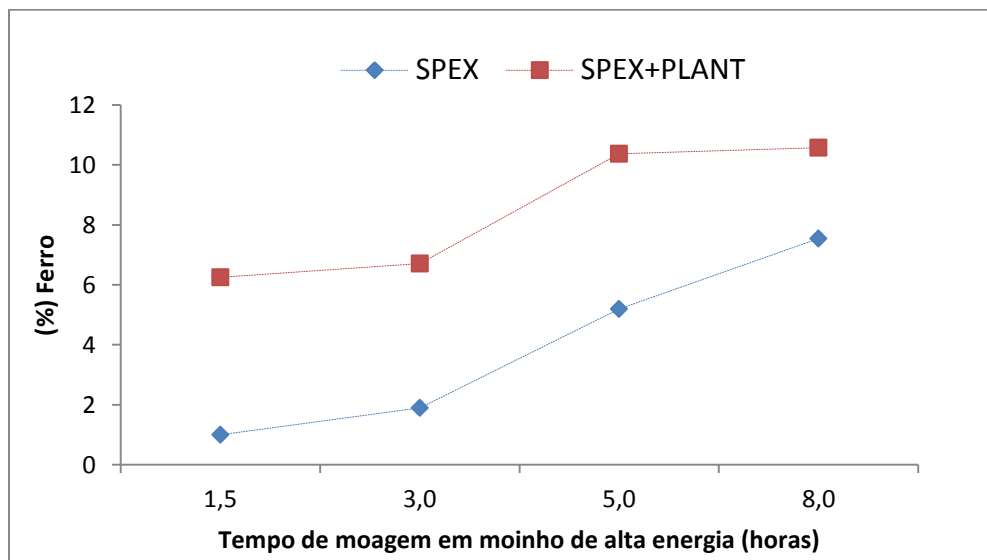


Figura 4.64 Contaminação por ferro do pó obtido a partir da reação G para 1,5h, 3h, 5h e 8h de moagem em moinho de alta energia (SPEX) e após desaglomeração em moinho planetário.

As Figuras 4.65 e 4.66 mostram a correspondência entre as densidades aparentes (%DT) e porosidades aparentes dos pós obtidos a partir das reações C e G sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C em função dos tempos de moagem após tempo para ignição da reação em moinho de alta energia.

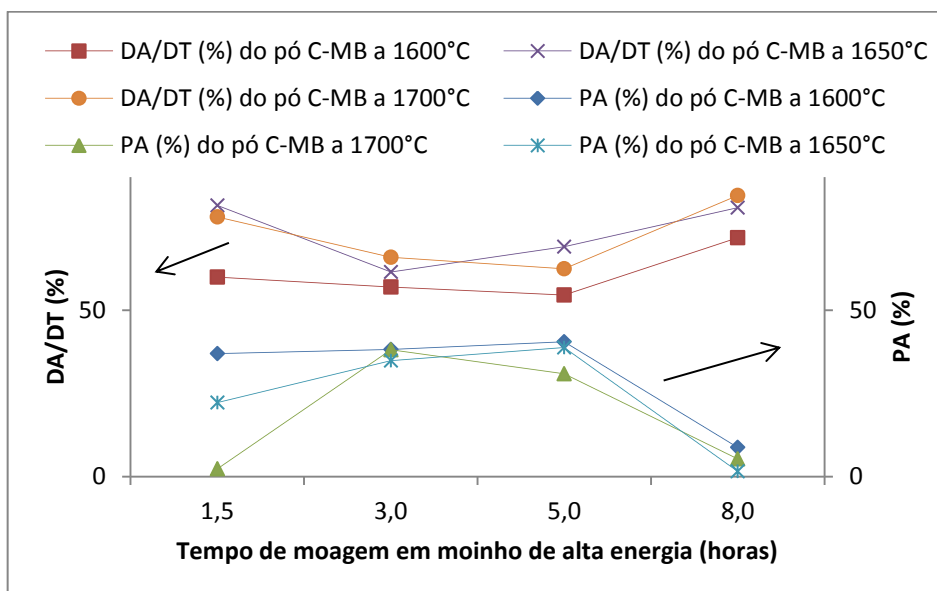


Figura 4.65 Densidade aparente em porcentagem da densidade teórica (DA/DT) e porosidade aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C obtido por meio da moagem por 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerada em moinho de bolas (MB).

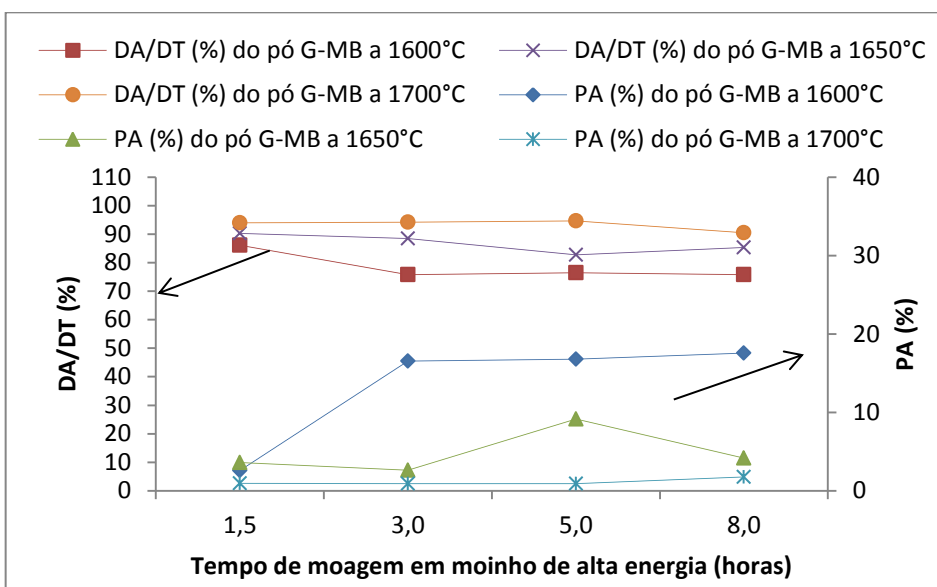


Figura 4.66 Densidade aparente em porcentagem da densidade teórica (DA/DT) e Porosidade Aparente (PA) das amostras sinterizados a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação G obtido por moagem por 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerada em moinho de bolas por 24 horas (MB).

As Figuras 4.67 e 4.68 mostram as densidades aparentes (%DT) e porosidade aparentes das amostras sinterizadas que foram obtidas a partir do pó C e G desaglomerados em moinho planetário durante 1h seguido de moinho de bolas.

As densidades relativas para o pó G crescem com o tempo de moagem para as três temperaturas de sinterização, sendo as mesmas diminuídas para o maior tempo. Ao contrário do processamento de desaglomeração somente com moinho de bolas, a utilização do moinho planetário possibilita uma desaglomeração mais eficaz, o que produz, em tese, uma maior sinterabilidade do pó.

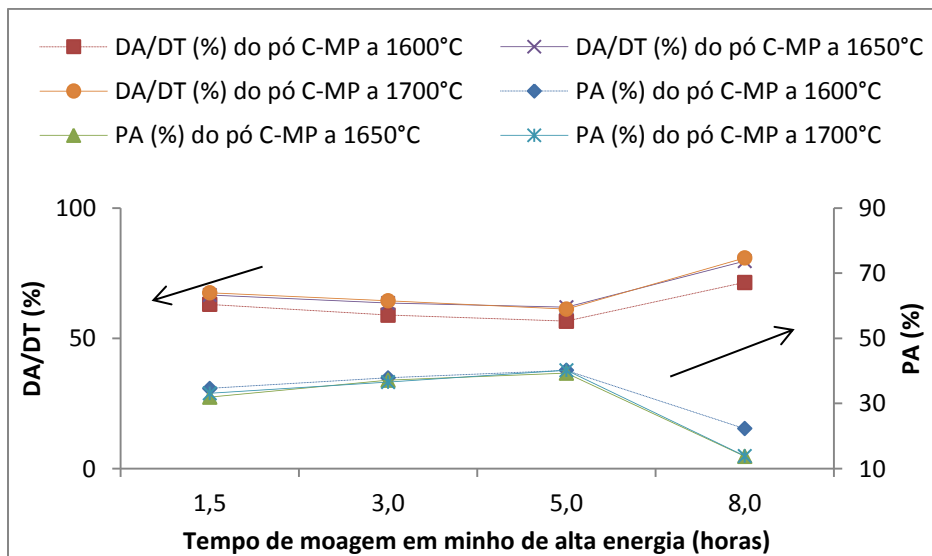


Figura 4.67 Densidade Aparente em porcentagem da densidade teórica (DA/DT) e Porosidade Aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C obtido por meio da moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerada em moinho planetário (MP).

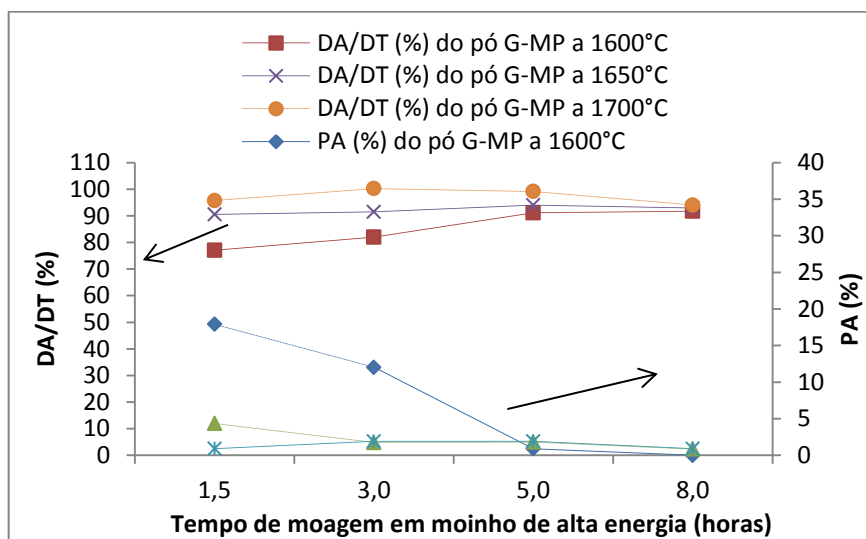


Figura 4.68 Densidade Aparente em porcentagem da densidade teórica (DA/DT) e Porosidade Aparente (PA) das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação G obtido por meio da moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerada em moinho planetário(MP).

#### 4.1.9 Retração no pó obtido a partir da reação C após sinterização.

A retração após sinterização é uma maneira consistente de avaliar e confirmar o aumento densidade aparente. Portanto para o pó obtido a partir da reação C conforme processamento descrito no item 4.2 foi calculada a retração ocorrida das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1600, 1650 e 1700°C. De acordo com as Figuras 4.65 e 4.67 verificou-se que o comportamento térmico do pó obtido a partir da reação C é constante para os diferentes tempos de moagem, forma de desaglomeração e temperatura de queima. Os resultados comparativos da porosidade aparente e retração volumétrica das amostras que podem ser visualizados por meio das Figuras 4.69 a 4.74 mostram que o pó obtido com 8h moagem após ignição da reação, desaglomerados tanto em moinho de bolas ou planetário e, queimados às temperaturas de 1600, 1650 e 1700°C apresentaram alta retração e baixa porosidade. Curiosamente, o mesmo acontece para o pó obtido com 1,5h de moagem em moinho de alta energia, desaglomerado em moinho de bolas e sinterizados a 1650°C.

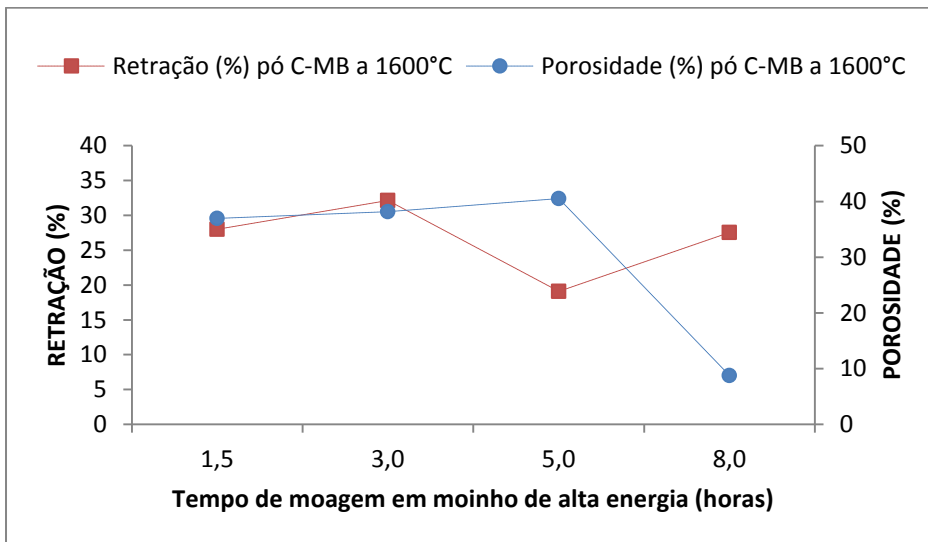


Figura 4.69 Retração volumétrica x Porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho de bolas (MB)

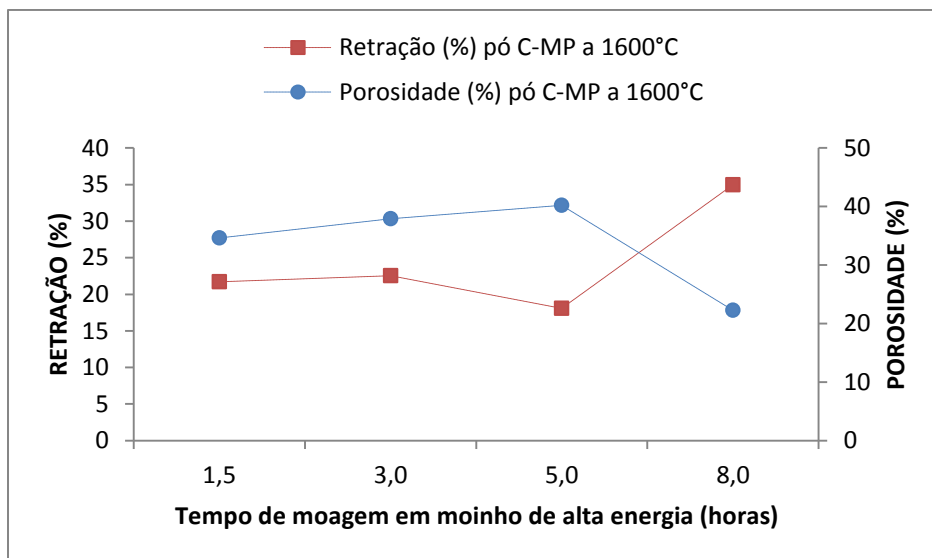


Figura 4.70 Retração volumétrica x Porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1600°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho planetário (MP).

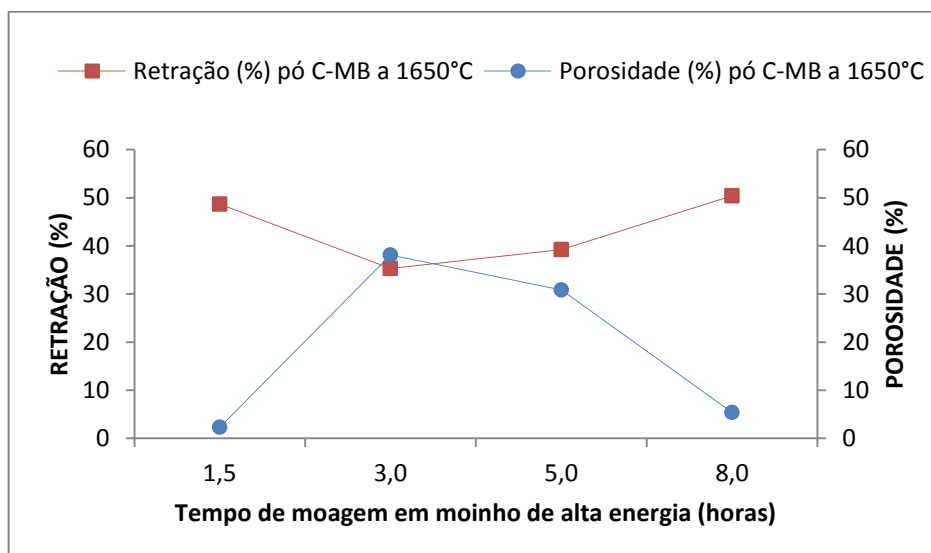


Figura 4.71 Retração volumétrica x Porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1650°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho de bolas (MB).

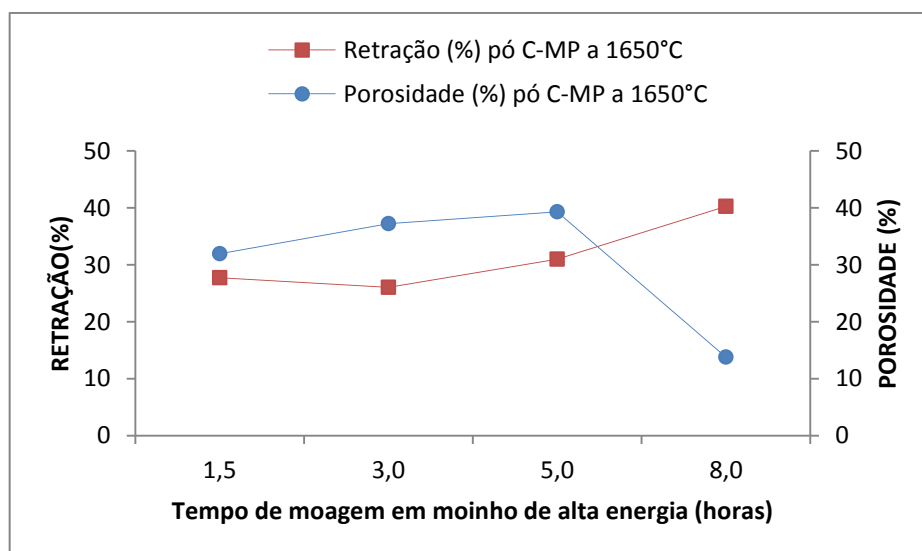


Figura 4.72 Retração volumétrica x Porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1650°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho planetário (MP).

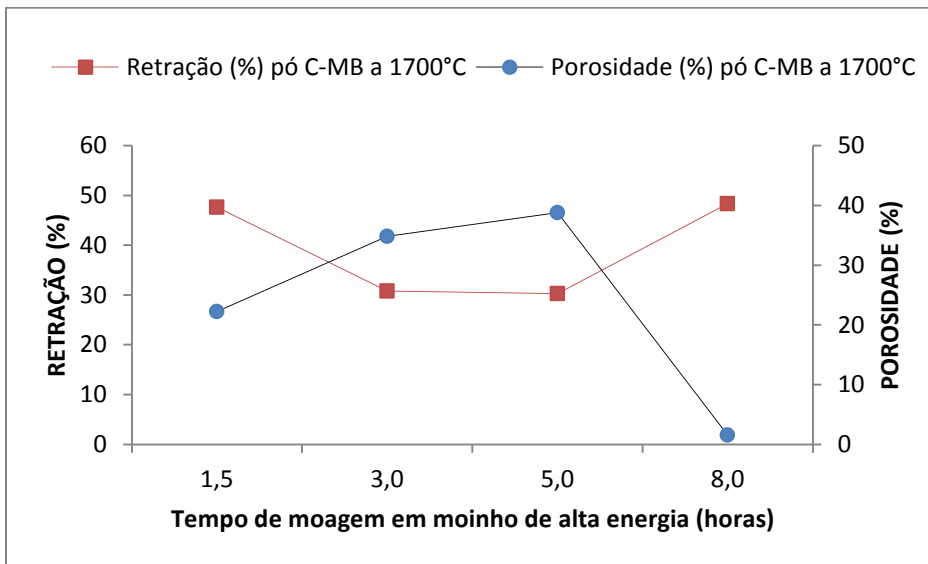


Figura 4.73 Retração volumétrica x Porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho de bolas (MB).

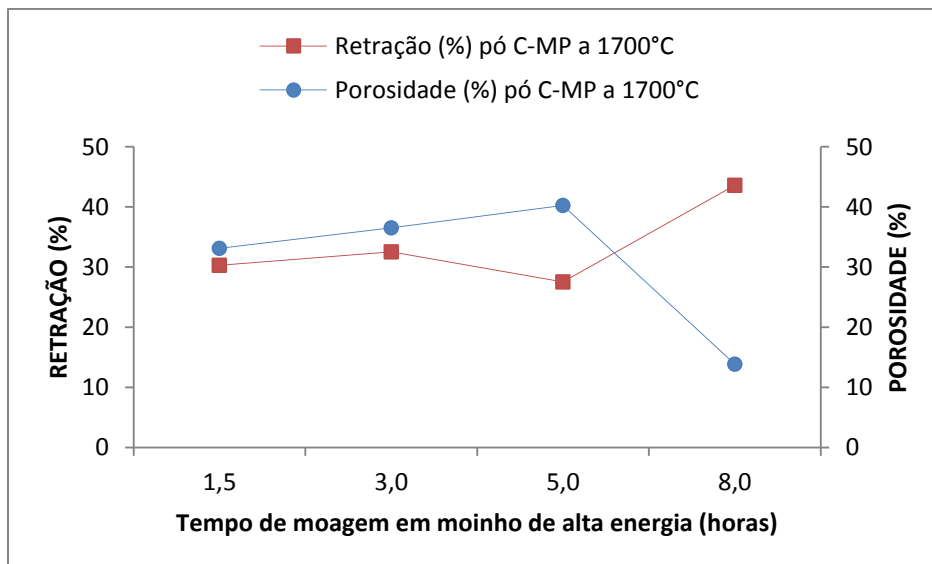


Figura 4.74 Retração volumétrica x Porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação C com moagem de 1,5h, 3h, 5h e 8h em moinho de alta energia após tempo para ignição, desaglomerados em moinho planetário (MP).



Os resultados alcançados nos estudos iniciais mostraram que foi possível alcançar densidades aparentes em torno de 85%DT para o pó obtido a partir da reação C mediante aumento do tempo de moagem e procedimento da lixivia do ferro contaminante após sinterização a 1700°C. Nesta segunda fase do trabalho, onde o pó obtido por meio de procedimentos descritos anteriormente e sinterizados em diferentes temperaturas mostra que o mesmo é realmente sinterizável a temperaturas em torno de 1700°C e que neste patamar de temperatura foram alcançadas valores densidades próximos aqueles da primeira etapa. Também mostra que tanto o tempo de moagem quanto a contaminação do pó por ferro estão relacionados aos valores da densidade aparente obtidos.

#### **4.1.10 Avaliação microestrutural de amostras sinterizadas produzidas com os pós obtidos a partir da reação C.**

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV das amostras produzidas com o pó obtido a partir da reação C após sinterização a 1600, 1650 e 1700°C, moído por 1,5 e 8,0 horas em moinho de alta energia e desaglomerados em moinho de bolas são mostradas por meio das Figuras 4.75 a 4.78. É possível verificar que o aumento no tempo de moagem em moinho de alta energia favorece a maior sinterabilidade do pó, no caso, a temperatura de 1700°C. As amostras sinterizadas dos pós moídos por 3,0 e 5,0 horas em moinho de alta energia não são apresentadas tendo em vista as baixas densidades obtidas como pode ser verificado nas tabelas e gráficos do subitem 4.2.3. As Figuras 4.75 e 4.76 mostram imagens bem distintas dos pós sinterizados de 1600°C. É observado que houve densificação sem crescimento de grão, principalmente para o pó moído após 8 horas em moinho de alta energia que é justificável a partir da observação das curvas de distribuição de tamanho de partículas e dos valores alcançados de retração após sinterização.

As Figuras 4.77 e 4.78 e as Figuras 4.79 e 4.80 mostram as imagens feitas por MEV das superfícies polidas de amostras sinterizadas a 1650 e 1700°C respectivamente. As mesmas apresentaram maior densificação do que aquelas

sinterizadas a 1600°C, no entanto as amostras sinterizadas a 1650°C apresenta densificação com crescimento de grão e ocorrência de coalescência entre os mesmos, o que contradiz com o que foi alcançado com a temperatura de 1700°C onde as amostras apresentam densificação sem maior crescimento de grão.

Outro aspecto é as divergências entre os valores de densidades obtidos quando comparados às micrografias obtidas das amostras, principalmente entre os tempos de moagem em moinho de alta energia. Por outro lado, a Figura 4.71 mostra que as amostras sinterizadas a 1650°C produzidas como pó obtido a partir da reação C e moídos por 1,5h e 8,0h em moinho de alta energia cujo procedimento foi por meio de moinho de bolas apresentaram alta retração e baixas porosidade. Pode ser observado nas imagens das amostras sinterizadas uma distribuição homogênea das fases com presença de partículas/grãos em escala nanométrica.

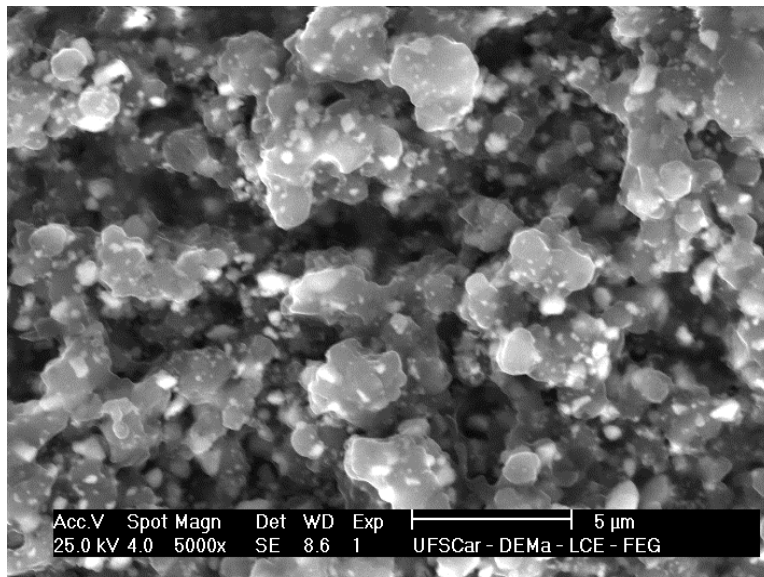


Figura 4.75 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.

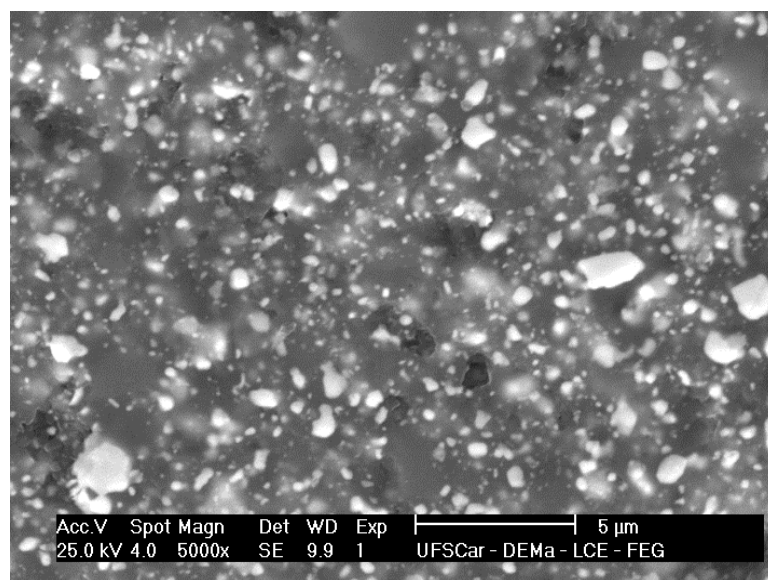


Figura 4.76 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.

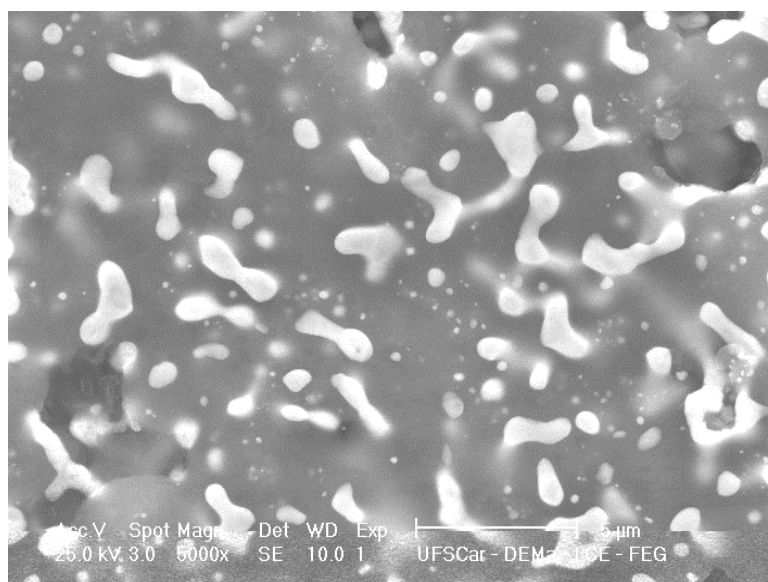


Figura 4.77 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.

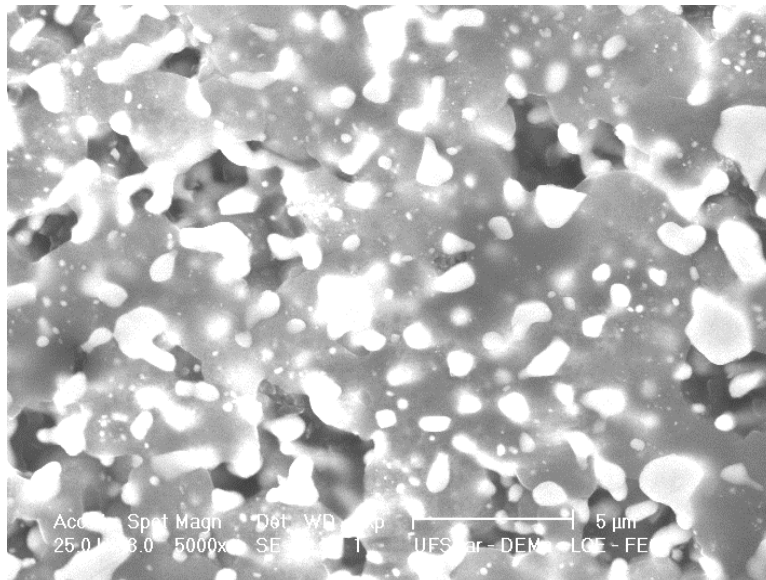


Figura 4.78 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.

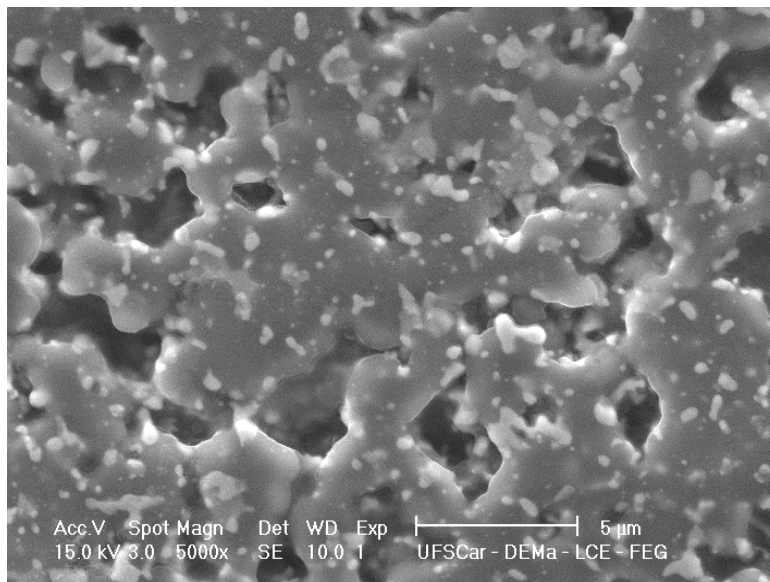


Figura 4.79 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.

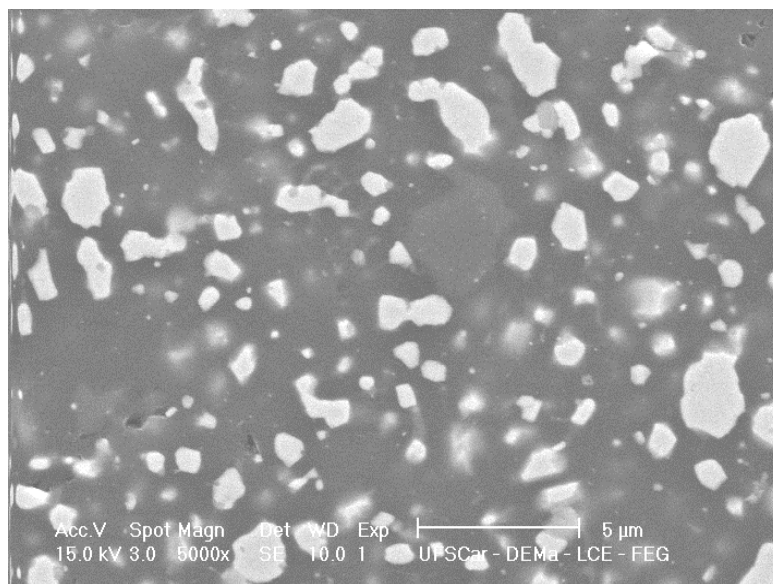


Figura 4.80 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação C, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.

#### **4.1.11 Dureza Vickers das amostras sinterizadas produzidas com os pós obtidos a partir da reação C após sinterização.**

A mudança nos tempos de moagem em moinho de alta energia e no procedimento de desaglomeração foi realizada para o alcance de corpos sinterizados mais densos e possivelmente com maior dureza. Os resultados de dureza Vickers alcançados para as amostras obtidas a partir da reação C não foram satisfatório para a grande maior parte das amostras sinterizadas, embora o ensaio de dureza tenha sido realizado somente para as amostras sinterizadas a 1600 e 1700°C. Foi determinada a dureza para os pós sinterizados cujo processo de desaglomeração foi realizado em moinho de bolas.

Para os pós desaglomerados em moinho planetário foi determinada a dureza das amostras sinterizadas 1600°C dos pós moídos por 1,5h e 8,0h em moinho de alta energia e para amostras sinterizadas a 1700°C para o pó moído

por 1,5h. Os baixos valores de dureza encontrados certamente devem estar relacionados com os baixos valores de densidade aparente e possivelmente com a porosidade superficial das amostras. Os valores de dureza obtidos para a maioria das amostras variaram entre 0,9 a 8,0 GPa, sendo que os maiores valores foram obtidos para as amostras sinterizadas a 1700°C, como é o caso do pó obtido com 8,0 horas de moagem em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas, apresentando um valor médio de dureza Vickers de 11,35 GPa.

A Tabela 4.12 mostra a dureza das amostras sinterizadas nas temperaturas de queima de 1600 e 1700°C em função dos tempos moagem em moinho de alta energia e procedimentos de desaglomeração.

Tabela 4.12 Dureza Vickers das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com pós do pó obtidos a partir da reação C em função dos tempos moagem em moinho de alta energia e procedimentos de desaglomeração.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo de moagem em moinho de alta energia (horas)</b>	<b>Procedimento de desaglomeração</b>	<b>Dureza Vickers (GPa)</b>
1600	1,5	Moinho de bolas	1,75±0,10
	3,0		1,95±0,05
	5,0		0,94±0,04
	8,0		7,96±0,19
	1,5	Moinho planetário	1,58±0,07
	8,0		5,61±0,34
1700	1,5	Moinho de Bolas	4,35±0,16
	3,0		6,67±0,50
	5,0		1,98±0,16
	8,0		11,45±0,41
	1,5	Moinho planetário	2,64±0,02

#### **4.1.12 Avaliação microestrutural de amostras sinterizadas produzidas como pó obtido a partir da reação G.**

Os pós obtidos a partir da reação G após sinterização a 1600, 1650 e 1700°C, moídos por 1,5, 3,0 5,0 e 8,0 horas em moinho de alta energia e desaglomerados tanto em moinho de bolas quanto em moinho planetário apresentaram elevados valores de densidades quando comparados aos alcançados para o pó C. Os valores são crescentes com o aumento de temperatura de sinterização e maiores quando utilizado o moinho planetário no procedimento de desaglomeração como pode ser verificado por meio das Tabelas 4.10 a 4.12. As imagens obtidas por MEV das amostras mostram que os resultados de densidade aparente alcançados são compatíveis com as mesmas.

As Figuras 4.81 a 4.88 mostram as imagens de algumas amostras, onde pode se verificar presença majoritária da alumina provavelmente fundida ainda na moagem reativa, formando solução sólida com boretos envolvendo partículas ou grãos de boretos. Na temperatura de sinterização de 1600°C, os boretos presentes apresentam baixo crescimento de grão, no entanto a 1650°C apresentam crescimento dos grãos e sinais de coalescência dos mesmos.

As amostras sinterizadas apresentam vários e grandes poros superficiais a 1600°C e 1650°C, as amostras apresentaram poucos e maiores poros onde os grãos de boretos crescem e coalescem, sendo o principal motivo da formação dos mesmos. A 1700°C, se observam um crescimento de grão elevado e coalescência ente os grãos de boretos e, existência de pouco e menores poros limitados por esses boretos. Nas imagens apresentadas não é possível verificar a influência do ferro contaminante o que seria importante uma vez que se esperava obtenção de menores densidades para maiores teores do mesmo.

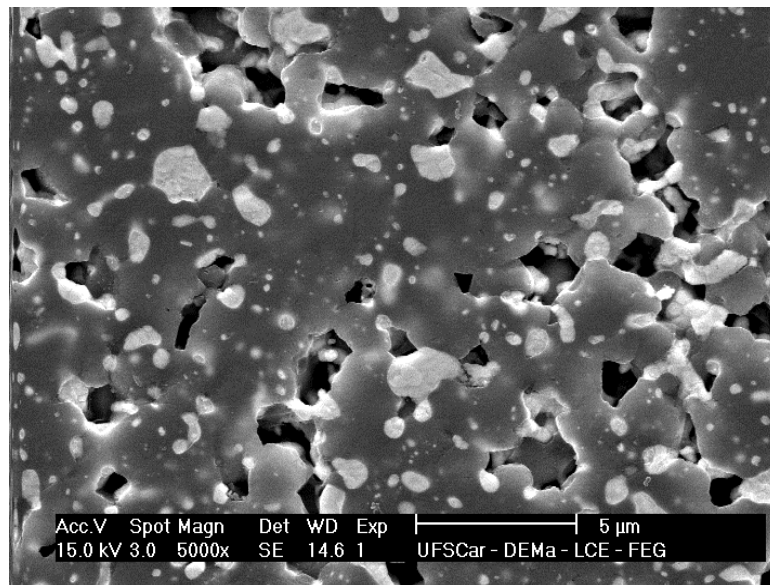


Figura 4.81 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.

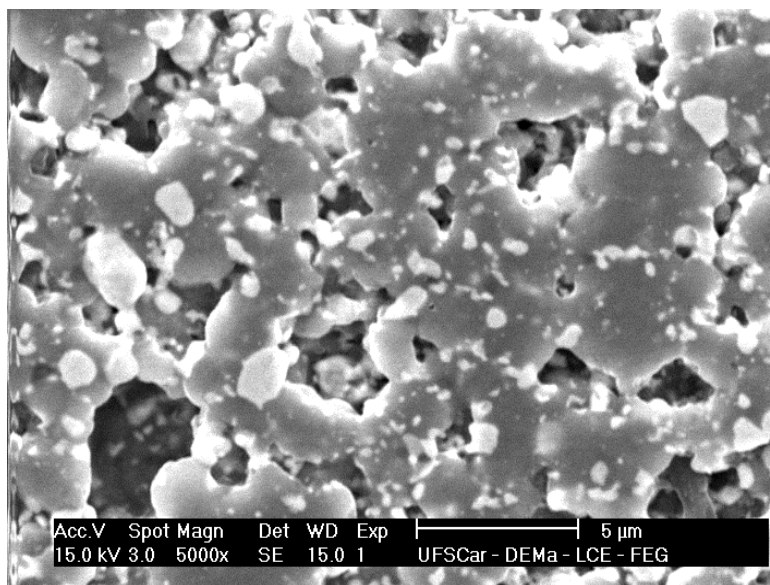


Figura 4.82 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.



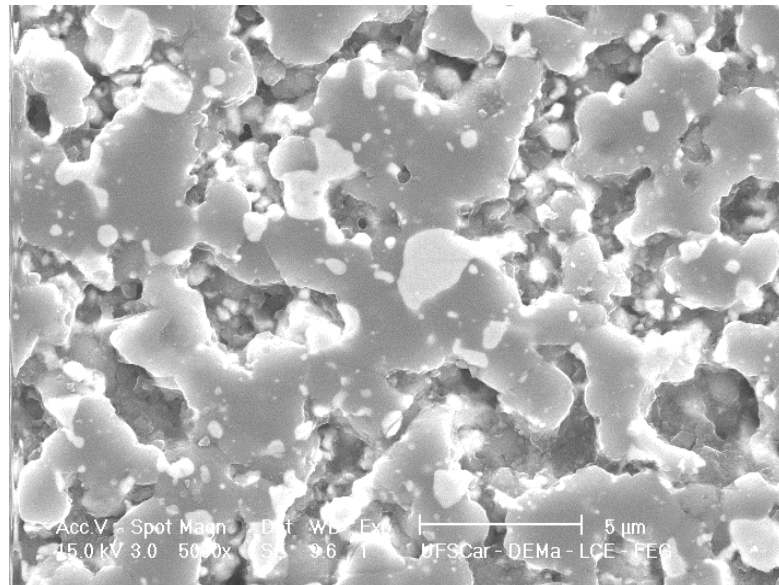


Figura 4.83 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho Planetário.

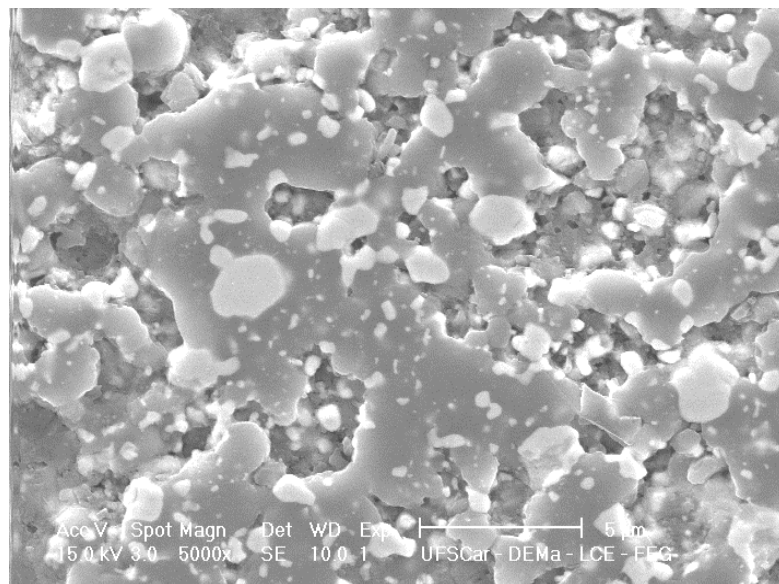


Figura 4.84 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 3 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho Planetário.

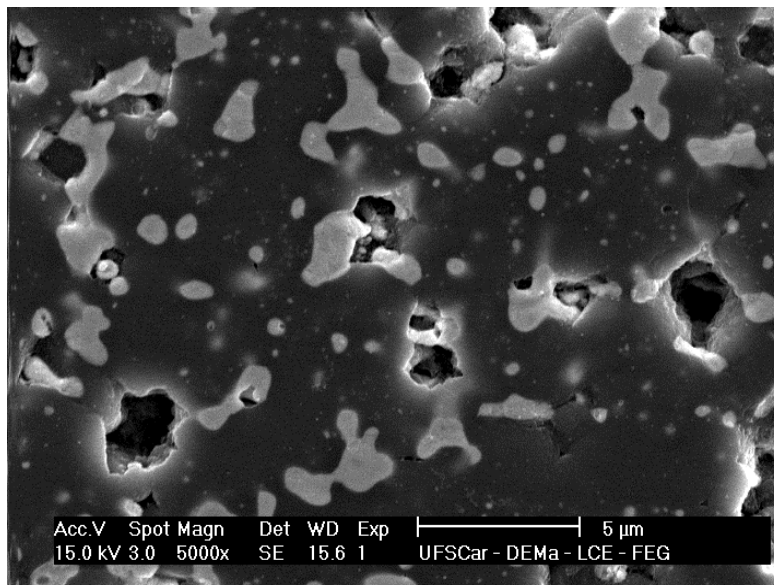


Figura 4.85 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzidas com o pó obtido a partir da reação G, moído por 1,5 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho bolas.

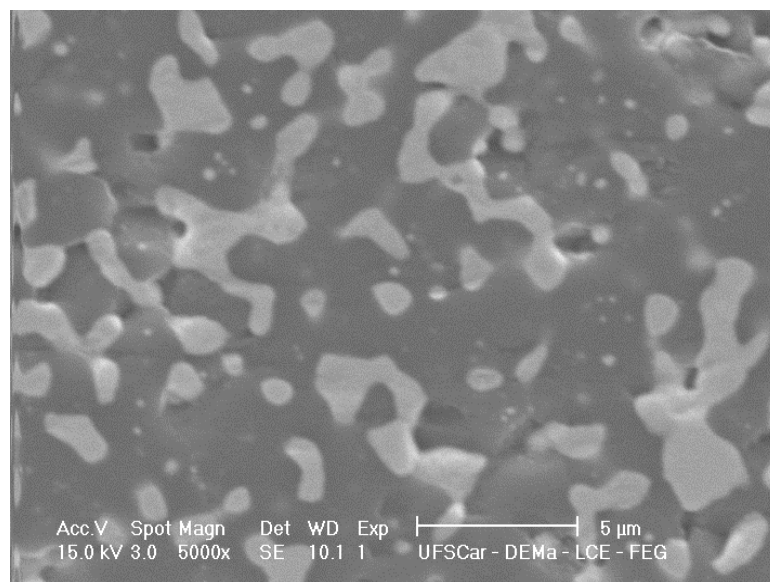


Figura 4.86 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó a verde obtido a partir da reação G, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho Planetário.

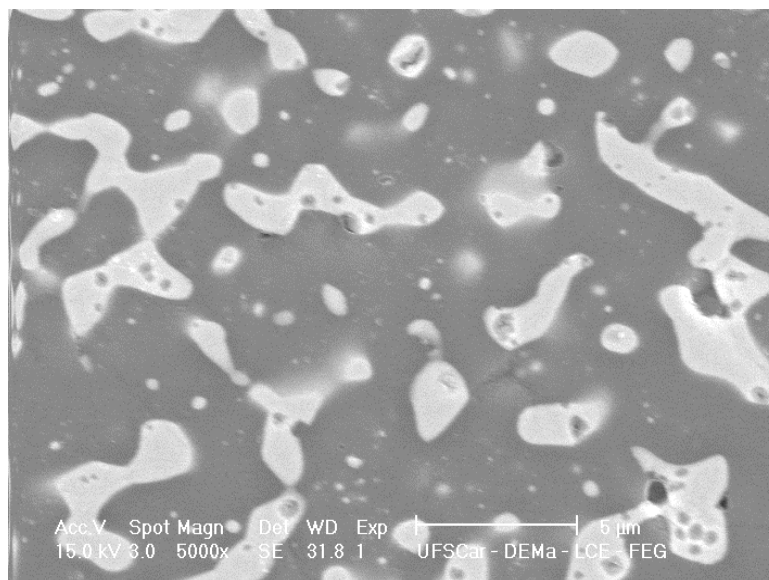


Figura 4.87 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzidas com o pó obtido a partir da reação G, moído por 3 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho planetário.

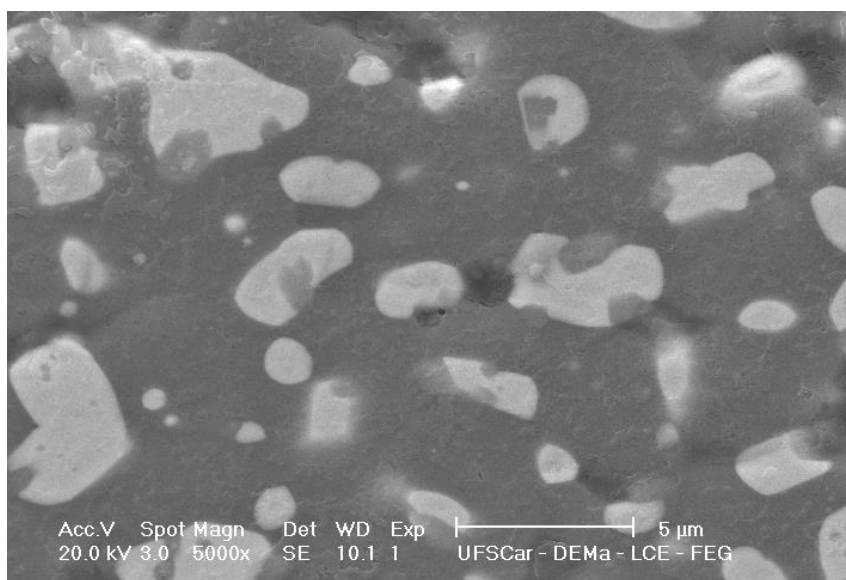


Figura 4.88 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície polida da amostra sinterizada a 1700°C sob alto vácuo produzida com o pó obtido a partir da reação G, moído por 8 horas em moinho de alta energia e desaglomerado em moinho de bolas.

#### 4.1.13 Dureza Vickers de amostras sinterizadas produzidas com os pós obtidos a partir da reação G

As amostras dos pós obtidos a partir da reação G, moídos por 1,5, 3,0 5,0 e 8,0 horas em moinho de alta energia e desaglomerados tanto em moinho de bolas quanto em moinho planetário, sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C apresentaram elevados valores de dureza Vickers quando comparados aos alcançados para as amostras obtidas a partir do pó C. Os valores são crescentes com a temperatura de sinterização e maiores quando utilizado o moinho planetário no procedimento de desaglomeração. No entanto, quando da desaglomeração em moinho bolas o valores de dureza diminui com o aumento do tempo de moagem em moinho de alta energia; o mesmo não acontece quando a desaglomeração é realizada em moinho planetário onde os valores de dureza crescem com o tempo de moagem, exceto para o tempo de moagem de 8,0h. A Tabela 4.13 mostra a dureza Vickers das amostras obtidas a partir do pó obtido a partir da reação G para as temperaturas de queima de 1600, 1650 e 1700°C em função dos tempos moagem em moinho de alta energia e procedimentos de desaglomeração para algumas amostras sinterizadas.

Tabela 4.13 Dureza Vickers das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós a partir da reação G e em função do tempo de moagem em moinho de alta energia e da desaglomeração.

Temperatura (°C)	Tempo de moagem em moinho de alta energia (horas)	Procedimento de desaglomeração	Dureza Vickers (GPa)
1600	1,5	Moinho de Bolas	12,07±0,47
	3,0		9,43±0,46
	8,0		6,43±0,51
	5,0	Moinho planetário	12,73±0,50
	8,0		14,07±0,39
1650	1,5	Moinho de Bolas	15,96±0,16
	5,0		14,6±0,60
1700	3,0	Moinho planetário	17,22±1,03
	5,0		18,12±0,23

A Tabela 4.14 mostra a dureza Vickers das amostras sinterizadas produzidas com os pós foram obtidos a partir da reação G em função da densidade aparente das amostras sinterizadas. Para isso foi calculada novamente, por meio do método de Arquimedes, a densidade aparente das amostras polidas. É possível verificar que a dureza aumenta com o aumento da densidade aparente das amostras, sendo que isto está de acordo com os estudos de Kaga e colaboradores [34]. No entanto, para algumas poucas amostras (\*), destacadas na Tabela 4.14, a dureza obtida não correspondeu a esta ordem. Não foi possível correlacionar isto com os resultados obtidos.

Tabela 4.14 Dureza Vickers e densidade aparente das amostras sinterizadas a 1600, 1650 e 1700°C sob alto vácuo produzidas com os pós obtidos a partir da reação G.

<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Dureza Vickers (GPa)</b>
4,684	6,43±0,51
4,797	9,43±0,46
5,203	12,07±0,47
5,660	13,81±0,19
5,695	12,73±0,50
5,710	14,07±0,39
5,714	15,96±0,60
5,766	12,82±0,35*
5,802	14,36±0,18
5,808	14,60±0,60
5,835	14,96±0,20
5,880	17,75±0,39
5,936	12,04±0,30*
5,957	17,22±1,03
6,004	18,12±0,23



## 5 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa todas as reações, calculadas com equilíbrio molar entre reagentes e produtos, foram obtidas por meio da moagem reativa, obtendo-se pós compósitos com mistura de fases de alta dureza conforme apresentadas nos resultados da DRX. A moagem reativa foi bastante eficaz na síntese de pós a partir de reagentes elementares através de reações de redução e deslocamento.

Os pós reagidos obtidos a partir da reação A cujos produtos são  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{TiB}_2$  não apresentaram sinais de densificação para o patamar de queima de  $1600^\circ\text{C}$ , apresentando elevada perda de massa e que provavelmente se deve a perda de boro durante a sinterização.

Nas reações estudadas, B, C, D, E, F, I e N, os pós obtidos apresentaram, além do boreto tungstênio calculado como produto da reação, a fase WB e, na reação G a fase  $\text{W}_2\text{B}$ .

O teor de ferro contaminante diminuiu a densidade das amostras sinterizadas. E a eliminação do ferro levou a obtenção de corpos sinterizados mais densos.

A lixívia ácida do ferro com solução de ácido clorídrico apresentou efeito deletério ao pó tendo em vista o mesmo atacar a fase  $\text{TiB}_2$ , sendo abandonada durante a realização dos estudos

Os estudos comparativos realizados com as reações N e C mostram que as amostras sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  variaram de densidade em torno de 20% com o aumento do tempo de moagem de 1,5h para 4,0h em moinho de alta energia após tempo de ignição.

A presença de grandes agregados e uma distribuição larga de partículas com a presença de impurezas intrínsecas ao processamento realizado levaram ao aparecimento anormal de crescimento de grãos.

A grande maioria das amostras sinterizadas apresentaram trincas que pode estar relacionada com a presença de grandes agregados no pó a verde, não desfeitos durante os processamentos de moagem e desaglomeração.

O comportamento de expansão térmica das fases presentes no pós compósitos podem também justificar o aparecimento das trincas.

Portanto, é possível obter, por moagem reativa, pós-compósitos de fases de alta dureza do tipo ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-W}_x\text{B}_y\text{-TiB}_2$ ), como é o caso dos pós obtidos a partir da reação G, formador do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WB-TiB}_2$  que apresentou maiores valores de densidade e de dureza. As amostras sinterizadas deste compósito apresentaram, a temperatura próxima de  $1700^\circ\text{C}$ , densidades aparentes (%DT) e dureza Vickers próximas de 99% e 19GPa, respectivamente.

Os maiores valores de densidade aparente e dureza foram obtidos por meio do aumento do tempo de moagem em moinho de alta energia e pela otimização dos processamentos de moagem em moinho de bolas e com desaglomeração adicional em moinho planetário.

Todas as reações estudadas nesta pesquisa são promissoras para a obtenção de materiais cerâmicos de alta densidade e dureza, destacando o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WB-TiB}_2$ .



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo estequiométrico de reações cujos produtos são alumina e boretos de tungstênio e titânio com teores adicionais de boro como forma do alcance das fases calculadas ricas em boro.
- Sinterização com pressão de pós compósitos constituídos por alumina e boretos de tungstênio e titânio como forma de aumento da densidade aparente e perda de boro durante a queima.
- Lixivia do ferro contaminante em pós compósitos alumina e boretos de tungstênio e titânio de alta dureza obtidos por MAE com reação como forma do aumento da densidade aparente.
- Estudo sistemático da variação de tamanho de partículas em função do aumento do tempo de moagem do pó compósito alumina e boretos de tungstênio e titânio obtidos por MAE e, da desaglomeração em moinho planetário utilizando diferentes meios de moagem como forma de alcançar maior destruição dos agregados formados e promoção de menor superfície específica para obtenção de pós nanométricos.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRANDT, G. Ceramic Cutting Tools, State of the Art and Development Trends, **Mat. Tech**, v.14, n.1, p.17-24, 1990.
- [2] ERRICO, G. E.; et al. Wear off Advanced Ceramics for Tool Materials, **Wear**, v.229, Part 1, p.267-272, 1999.
- [3] CHONGHAI, X.; XING A.; GHUANZHEN, H. Fabrication and Performance of Advanced Ceramic Tool Materials, **Wear**, v.249, n.5-6, p.503-508, 2001.
- [4] TUFFÉ S.; et al. Densification, Microstructure and Mechanical Properties of  $TiB_2$ - $B_4C$  Based Composites, **Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.14, p.305-310, 1996.
- [5] TELLE, R.; FENDLER, E; PETZOW, G.; The quasi-binary systems  $CrB_2$ - $TiB_2$ ,  $CrB_2$ - $WB_2$  and  $TiB_2$ - $WB_2$ , **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.3, p.211-224, 1992.
- [6] SFERRA, H. L. J. **Síntese por moagem com reação de pós nanométricos precursores dos sistemas  $ZrB_2$ - $B_4C$  e  $TiB_2$ - $WB_2$  de alta dureza**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP.
- [7] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, p.3, 1976.
- [8] BARSOUM, M. **Fundamentals of Ceramics**, McGraw-Hill International Editions, Materials Science Series, International Editions, p. 5-13, 1997.
- [9] RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing and use in design**, 3rd Ed., Taylor & Francis, p. 19-21, 2006.
- [10] BECHER, P. F. Microstructural Design of Toughened Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, v.74, n.2, p.255-6, 1991.
- [11] GOGOTSI, G. A. Fracture toughness of ceramic and ceramic composites, **Ceramics international**, v.29, n.7, p.777-784, 2003.
- [12] SHUKLA, P. P.; LAWRENCE, J. Evaluation of fracture toughness of  $ZrO_2$  and  $Si_3N_4$  engineering ceramics following  $CO_2$  and fibre laser surface treatment, **Optics and Lasers in Engineering**, v.49, n.2, p.229-239, 2011.

- [13] GUIMARÃES, F. A. et al. Correlation between microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  nanocomposites, **Ceramics International**, v.35, p.741–745, 2009.
- [14] SILVA, C. M. B.; et al. Moagem de alta energia em pós de zircônia-titânia sintetizados por co-precipitação, **Anais 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2009, Guarujá-SP, p.2-25.
- [15] TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings, **Materials Science and Engineering**, v.45, n.1-2), p.1-88, 2004.
- [16] GLEITER, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure, **Acta Materialia**, v.48, p.1-29, 2000.
- [17] KOCH, C. C. **Nanostructured Materials Processing, Properties and Potential Applications** (Norwich, N.Y.: Noyes Pub./William Andrew Pub., 2002) <<http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=469>> acesso em setembro de 2013, p. 75,78.
- [18] BERNARD-GRANGER, G.; GUIZARD, C. New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders, **Acta Materialia**, v.56, n.20, p.6273-6282, 2008.
- [19] VOLLATH, D.; SZABÓ, D. V.; HAUBELT, J. Synthesis and properties of ceramic nanoparticles and nanocomposites”, **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, n.11, p.1317-1324, 1997.
- [20] TAKIMI, A. S. **Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspensão térmica hipersônica (HOF)**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul.
- [21] KOCH, C. C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities, **Nanostructured Materials**, v.9, n.1-8, p.13-22, 1997.
- [22] ANDRIEVSKI, R. A. **Nanocrystalline High-Melting Point Carbides, Borides, and Nitrides**, 2006 <[http://www.media.rmutt.ac.th/media/eBook/Engineer/NanoTechnology/Nanomaterials, Handbook/2308\\_CH14.pdf](http://www.media.rmutt.ac.th/media/eBook/Engineer/NanoTechnology/Nanomaterials, Handbook/2308_CH14.pdf)> acesso em setembro de 2013.

- [23] PALLONE, E. M. J. A.; et al. Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  by reactive milling and production of nanocomposites, **Journal of Materials Processing Technology**, v.143-144, p.185-190 (2003).
- [24] ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, **Progress in Materials Science**, v.49, n.3-4, p.537-560, 2004.
- [25] SOLOZHENKO†, V. L. GREGORYANZ, E.; Synthesis of superhard materials, **Materials Today**, ISSN:1369 7021, Elsevier Ltd., November 2005.
- [26] YANG, X. Z.; WEN, L. Microstructural and mechanical behavior of mechanical alloying intermetallic compounds between aluminum, magnesium and boron, **Journal of Ceramic Processing Research**, v.14, n.4, p.583-586, 2013.
- [27] KANER, R. B.; GILMAN, J. J. TOLBERT S. H. Designing Superhard Materials, **Science**, v.308, p.1268-1269, 2005.
- [28] CHEN, X.-Q.; et al. Electronic and Structural Origin of Ultraincompressibility of 5d Transition-Metal Diborides  $\text{MB}_2$  ( $M = \text{W}, \text{Re}, \text{Os}$ ), **Physical Review Letters**, **100** <doi:10.1103/PhysRevLett.100.196403> 2008.
- [29] MOHAMMADI, R. et al. Tungsten Tetraboride, an Inexpensive Superhard Material, **Proceedings of the National Academy of Sciences** v.108, p.10958–10962, 2011.
- [30] LÉGER, J.-M.; HAINES, J. The search for superhard materials, **Endeavour**, v.21, n.3, p.121–124, 1997.
- [31] SHIBUYA, M.; OHYANAGI, M. Effect of nickel boride additive on simultaneous densification and phase decomposition of  $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$  solid solutions by pressureless sintering using induction heating, **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n.1, p.301-306, 2007.
- [32] SHIBUYA, M.; YAMAMOTO, Y.; OHYANAGI, M. Simultaneous densification and phase decomposition of  $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$  solid solutions activated by cobalt boride addition, **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p.1307-312, 2007.

- [33] WEIDOW, J.; ANDRÉN, H.-O. Grain and phase boundary segregation in WC-Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.29, n.1, p.38-43, 2011.
- [34] KAGA, H. et al. Synthesis of Hard Materials by Field Activation: The Synthesis of Solid Solutions and Composites in the TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub> System, **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n.12, p.2764-2770, 2001.
- [35] SHIBUYA, M.; et al. "Titanium Diboride-Tungsten Diboride Solid Solutions Formed by Induction-Field-Activated Combustion Synthesis", **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, n.4, p.706-710, 2003.
- [36] MITRA, I.; TELLE, R. Phase Formation during Anneal of Supersaturated TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub> Solid Solutions, **Journal of Solid State Chemistry**, v.133, p.25-30, 1997.
- [37] BLAU, P. J.; JOLLY, B. C. Relationships Between Abrasive Wear, Hardness, and Grinding Characteristics of Titanium-Based Metal-Matrix Composites, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.18, n.4, p.424-432, 2008.
- [38] LI, B. et al. Effect of tungsten addition on the microstructure and tensile properties of in situ TiB<sub>2</sub>/Fe composite produced by vacuum induction melting, **Materials & Design**, v.31, n.2, p.877-883, 2010.
- [39] SCHMIDT, H.: et al. Self-diffusion of transition metals in (Ti,W,Cr)B<sub>2</sub> solid solutions, **Journal of Materials Science**, v.41, n.13, p.4233-4237, 2006.
- [40] MUNRO, R. G.; Material Properties of Titanium Diboride, **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v.105, p.709-720, 2000.
- [41] YUE, X.; et al. Synthesis and properties of hot pressed B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> ceramic compos, **Materials Science and Engineering: A**, v.527, n.27-28, p.7215-7219, 2010.
- [42] SHARIFI, E. M.; KARIMZADEH, F.; ENAYATI, M. H. Mechanochemical assisted synthesis of B<sub>4</sub>C nanoparticles, **Advanced Powder Technology**, v.22, n.3, p.354-358, 2011.
- [43] MASHHADI, M.; et al. Effect of Al addition on pressureless sintering of B<sub>4</sub>C, **Ceramics International**, v.35, n.2, p.831-837, 2009.

- [44] ZHANG, W.; et al. "TiAl/B<sub>4</sub>C composite fabricated by high energy ball milling and hot press sintering processes and its mechanical properties, **Materials Science and Engineering: A**, v.527, n.27-28, p.7436-7441, 2010.
- [45] SUN, J.; LIU, C.; WANG, R. Low pressure hot pressing of B<sub>4</sub>C matrix ceramic composites improved by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiC additives, **Materials Science and Engineering: A**, v.519, n.1-2, p.27-31, 2009.
- [46] HUANG, S. G.; et al. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> composites, **Materials Science and Engineering: A**, v.528, n.3, p.1302-1309, 2011.
- [47] ZHAO, J.; YUAN, X.; ZHOU Y. Processing and characterization of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WC/TiC micro- nano-composite ceramic tool material, **Materials Science and Engineering: A**, v.527, n.7-8, p.1844-1849, 2010.
- [48] HOFMANN, H.; PETZOW, G. Structure and Properties of Reaction Hot-pressed B<sub>4</sub>C-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-TiB<sub>2</sub> **Materials, Journal of the Less Common Metals**, v.117, p.121–12, 1986.
- [49] SOBOL, O. V.; et al. Peculiarities of Structure State and Mechanical Characteristics in Ion-plasma Condensates of Quasibinary System Borides W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-TiB<sub>2</sub>, **Science of Sintering**, v.38, p.63–72, 2006.
- [50] SAIRAM, K.; et al. Development of B<sub>4</sub>C–HfB<sub>2</sub> Composites by Reaction Hot Pressing, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.35, p.32–40, 2012.
- [51] CAI, K.-F.; NAN, C.-W. The influence of W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> addition on microstructure and thermoelectric properties of B<sub>4</sub>C ceramic, **Ceramics International**, v.26, p.523-527, 2000.
- [52] PEI, L. Z.; XIAO, H. N. B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> Composite Powders Prepared by Carbothermal Reduction Method, **Journal of Materials Processing Technology**, v.209, p.2122–2127, 2009.
- [53] USTA, M.; et al. The Characterization of Borided Pure Tungsten", **Surface and Coatings Technology**, v.194, p.330–334, 2005.
- [54] SHIGEAKIAND, S.; HITOSHI, T. Preparation of WC-WB-W<sub>2</sub>B Composites from B<sub>4</sub>C-W-WC Powders and Their Mechanical Properties, **Materials Transactions**, v.43, n.5, p.1197-1201, 2002.

- [55] MUNIR, Z. A.; ANSELMITAMBURINI, U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, **Materials Science Reports**, v.3, n.7–8, p.277–365, 1989.
- [56] TOH, H.; et. al. Formation Process of Tungsten Borides by Solid State Reaction Between Tungsten and Amorphous Boron, **Journal of Materials Science**, v.22, p.2811–2815, 1987.
- [57] ZHAO, E.; et al. Phase Stability and Mechanical Properties of Tungsten Borides from First Principles Calculations, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.12, p.13158-13165, 2010.
- [58] OTANI, S.; ISHIZAWA, Y. Preparation of  $WB_{2-x}$  Single Crystals by the Floating Zone Method, **Journal of Crystal Growth**, v.154, n.1-2, p.81–84, 1995.
- [59] YAZICI, S.; DERIN, B. Production of Tungsten Boride from  $CaWO_4$  by Self-propagating High-temperature Synthesis Followed by HCl Leaching, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.29, p.90–95, 2011.
- [60] KUZENKOVA, M. A.; KAYUK, V. G.; KISLYI, P. S. Sintering Of Technical Tungsten Boride Produced By The Boron Carbide Process, **Institute of Materials Science-Academy of Sciences of the Ukrainian SSR./ Metallurgiya**, v.171, n.3, p.32-36, 1977.
- [61] ROLAND, K. The Crystal Structures of Molybdenum and Tungsten Borides, **Acta chemica scandinavica**, v.1, p.893 – 916, 1947.
- [62] LIANG, Y.; YUAN, X.; ZHANG, W. Thermodynamic Identification of Tungsten Borides, **Physical Review B**, **83**(220102): p.1-4, 2011.
- [63] GU, Q.; KRAUSS, G.; STEURER, W. Transition Metal Borides: Superhard Versus Ultra-incompressible, **Advanced Materials**, v.20, p.3620–3626, 2008.
- [64] PESHEV, P.; BLIZNAKOV, G.; LEYAROVSKA, L. On the Preparation of Some Chromium, Molybdenum and Tungsten Borides, **Journal of the Less Common Metals**, v.13, p.241–247, 1967.



- [65] WOODS, H. P.; WAWNER, F. E. JR.; FOX, B. G. **Tungsten Diboride: Preparation and Structure**. Texaco Experiment Incorporated, Richmond, Virginia, **23**, August, 1965.
- [66] SOBOL, O. V. Influence of deposition conditions and annealing temperature on phase composition and structure of W-B system ion-plasma condensates, **Functional Materials**, v.13, n.3, p.387-392, 2006.
- [67] THÉVENO, T F. Boron Carbide: A Comprehensive Review, **Journal of the European Ceramic Society**, v.6, p.205–225, 1990.
- [68] Material Properties Charts. Disponível em: <[www.ceramicindustry.com/ext/resources/pdfs/2013-CCD-Material-Charts.pdf](http://www.ceramicindustry.com/ext/resources/pdfs/2013-CCD-Material-Charts.pdf)> acesso em outubro de 2013.
- [69] OMNICH, V.; et. al. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability Under Stress, **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, p.3605–3628, 2011.
- [70] SURESHA, S.; MOORTHI, N. S. V. M. Process development in stir casting and investigation on microstructures and wear behavior of TiB<sub>2</sub> on Al6061 MMC, **Procedia Engineering**, v.64, p.1183-1190, 2013.
- [71] PERTTI, A. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramic. VTT Manufacturing Technology, **Technical Research Centre of Finland**, ESPOO1996.
- [72] GRAPER, E. **Thin Film Evaporation Guid. Vacuum Engineering and Materials Co.**, Santa Clara-USA, 2008.
- [73] SHIRAI, T.; et. al. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders, **Technology**, v.9, p.23–31, 2009.
- [74] JIANG, C. L.; et al. Determination of the thermal properties of AlB<sub>2</sub>-type WB<sub>2</sub>, **Applied Surface Science**, v.288, p.324– 330, 2014.
- [75] SOMSONOV, G.V. **Doklady Naurk SSSR**, v.13, p.1299-1301, 1957.
- [76] WEN, G.; et al. Reaction-formed W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>/C Composites with High Performance, **Carbon**, v.44, p.1005–1012, 2006.
- [77] PERRY D. L. **Handbook of inorganic compounds**. Press.:ISBN-13: 9780849386718, 4nd ed., Editora CRC, 584p., 1995, p. 428.

- [78] OKADA, S.; KUDOU, K.; LUNDSTROM, T. Preparations and Some Properties of  $W_2B$ ,  $\delta$ -WB and  $WB_2$  Crystals from High-Temperature Metal Solutions, **Japan Journal Applications Phys**, v.34, p.226-231, 1995.
- [79] JUSTIN, F.; JANKOWIAK, A. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability. **Aerospace Lab Journal**, n.3, p.1-11, 2011.
- [80] ABDERRAZAK, H.; HMIDA, E. S. B. H. **Silicon Carbide: Synthesis and Properties**. ISBN 978-953-307-201-2, Hard cover, 536p., 2011, p.361.
- [81] POHANISH, R. P. **Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens**. 6nd Ed. Kidlington, p. 2670. ISBN 978-1-4377-7869-4, 2002.
- [82] FOTSING, E. R. **Phase Transformation Kinetics and Microstructure of Carbide and Diboride Based Ceramics**, 2005. Disponível em: <<http://d-nb.info/979445019/34>> Acesso em julho de 2013.
- [83] BALÁZ, P.; et al. Preparation of nanocrystalline materials by high-energy milling, **Materials Science and Engineering: A**, v.386, n.1-2, p.442-446, 2004.
- [84] MURTY, B. S. RANGANATHAN, S.; Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, **International Materials Reviews**, v.43, p.101-141, 1998.
- [85] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, **Progress in Materials Science**, v.46, n.1-2, p.1-184, 2001.
- [86] VENKARARANMAN, K. S.; NARAYANAN, K. S. Energetics of Collision Between Grinding Media in Ball Mills and Mechanochemical Effects, **Powder Technology**, v.96, p.190-201, 1998.
- [87] HERTZBERG R. W. **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**, 3rd Ed., Wiley, New York, 1989.
- [88] BYKOV, Y. V.; et al. Effects of microwave heating in nanostructured ceramic materials, **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v.49, n.1-2, p.31-41, 2010.
- [89] SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G.; Reduction of metal oxides by mechanical alloying, **Appl Phys Lett**, v.55, p.45-46, 1989.

- [90] PALLONE, E. M. J. A.; et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WC synthesis by high-energy reactive milling, **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties**, v.464, n.1-2, p.47-51, 2007.
- [91] TROMBINI, V.; et al. Densification of reactive milled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composite powders, **Advanced Powder Technology III**, v.416-418, p.475-480, 2003.
- [92] BOTTA, W. J.; et al. Nanostructured composites obtained by reactive milling, **Scripta Materialia**, v.44, n.8-9, p.1735-1740, 2001.
- [93] LEIVA, D.; et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni<sub>3</sub>Al composites obtained by reactive milling and reactive sintering, **Advanced Powder Technology III**, v.416-418, p.493-498, 2003.
- [94] PALLONE, E. M. J. A.; et al. Ceramic processing of nanometric powders obtained by reactive milling, **Metastable And Nanostructured Materials - Nanomat-2001, Proceedings**, v.403, p.65-70, 2002.
- [95] MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles, **International Materials Reviews**, v.41, p.85-115, 1996.
- [96] HWANG, S.; NISHIMURA, C.; MCCORMICK, P. G. Mechanical milling of magnesium powder, **Materials Science and Engineering A**, v.318, n.1-2, p.22-33, 2001.
- [97] MASHHADI, M.; TAHERI-NASSAJ, E.; SGLAVO, V. M. Pressureless sintering of boron carbide, **Ceramics International**, v.36, n.1, p.151-159, 2010.
- [98] MASHHADI, M.; et al. Pressureless sintering of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> composites with Al additions, **Ceramics International**, v.37, n.8, p.3229-3235, 2011.
- [99] ARAMI, H.; SIMCHI, A. Reactive milling synthesis of nanocrystalline Al-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite, **Materials Science and Engineering: A**, v.464, n.1-2, p.225-232, 2007.
- [100] SHARIFI, E. M.; KARIMZADEH, F.; ENAYATI, M. H. Synthesis of titanium diboride reinforced alumina matrix nanocomposite by mechanochemical reaction of Al-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Journal of Alloys and Compounds**, v.502, n.2, p.508-512, 2010.

- [101] KHAGHANI-DEHAGHANI, M. A.; et al. Mechanochemical synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$  nanocomposite powder from  $\text{Al-TiO}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$  mixture, **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.29, n.2, p.244-249, 2011.
- [102] RIBEIRO, R. E.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo, **Revista Cerâmica Industrial**, v.6, n.2, p.7–11, 2001.
- [103] REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**, 2nd Ed., New York, John Wiley & Sons, 1995.
- [104] PIERRI, J. J.; et al.; Dispersão de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$ , **Cerâmica**, v.51, p.08–12, 2005.
- [105] SCHAFFER, G. B.; McCORMICK, P. G. Anomalous Combustion Effects during Mechanical Alloying, **Metallurgical Transactions**, v.22A, p.3019-3024, 1991.
- [106] JEONG, Y. K.; et al. Effect of Milling Conditions on the Strength of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites, **Journal of the American Ceramic Society**, v.80, p.1307-1309, 1997.