



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Guilherme Oliveira Neves

Síntese de Partículas de Carbono Nanoestruturado Através da Reação
entre Carbetos Precursores Distintos

Florianópolis
2020

Guilherme Oliveira Neves

Síntese de Partículas de Carbono Nanoestruturado Através da Reação
entre Carbetos Precursores Distintos

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção do
título de Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Aloisio Nelmo
Klein

Florianópolis
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de
Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Neves, Guilherme Síntese de Partículas de Carbono Nanoestruturado Através da Reação entre Carbetos Precusores Distintos / Guilherme Neves; orientador, Aloísio Nelmo Klein , 2020. 138 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. grafite 2D. 3. carbetos. 4. carbono derivado de carbetos. I. , Aloísio Nelmo Klein. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Guilherme Oliveira Neves

Título: Síntese de Partículas de Carbono Nanoestruturado Através da
Reação entre Carbetos Precursores Distintos

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por
banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Lírio Schaeffer, Dr.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Cristiano Binder, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Tatiana Bendo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão
que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2020.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Aloisio Nelmo Klein pelas oportunidades concedidas e pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Cristiano Binder pela orientação e autonomia dada na execução de todos os trabalhos realizados no LabMat.

Aos professores Valderes Drago e José Daniel Biasoli de Mello pela contribuição técnica dada ao trabalho.

Ao Dr Nicolas Araya e aos alunos Gustavo Lau, Thiago José dos Santos e Leonardo Flores pela contribuição técnica e ajuda nas atividades diárias do projeto.

Aos demais companheiros do LabMat pelo bom convívio e ajuda durante este período.

À Embraco, BNDES e CAPES pelo financiamento da pesquisa.

Ao programa de pós-graduação PGMAT/UFSC pela oportunidade de se realizar a pós-graduação.

À minha família José Damiani Neves, Zaneide Gomes de Oliveira Neves e Caroline Oliveira Neves por me proporcionar educação, valores e a todo o suporte dado durante minha vida.

À minha namorada Siluana Seraglio, por todo o carinho, incentivo e parceria durante todo o período.

E a todos aqueles que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para o êxito na conclusão do doutorado.

RESUMO

Perdas por atrito e desgaste tem um grande impacto econômico e ambiental em escala global, pois estima-se que 23% de todo o consumo de energia é realizado por contatos tribológicos. A aplicação de soluções mais eficientes para a redução dessas perdas é necessária, com potencial de reduzir o impacto em até 40% em 15 anos se as novas tecnologias de superfície, materiais e lubrificação forem absorvidas pela indústria. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um novo método de síntese de carbono nanoestruturado derivado de carbetos precursores para aplicações tribológicas. A partir de cálculos de diagramas de fases foi definido o sistema carbeto de boro e carbeto de cromo, cuja reação no estado sólido promove a formação de grande quantidade de fases de carbono (aproximadamente 15% em massa). O processo desenvolvido consistiu na reação no estado sólido entre os carbetos precursores seguida de uma etapa de extração química com ácido clorídrico. A partir desse processo foi possível obter praticamente todo o carbono presente no sistema. Os resultados mostraram que os materiais sintetizados em temperaturas abaixo de 1200 °C apresentaram contaminação devido a reação incompleta entre os reagentes. Já materiais sintetizados em temperaturas superiores a 1200 °C apresentaram maior pureza, pois a reação foi completa. O material resultante após a extração química é composto por carbono nanoestruturado com estrutura lamelar do tipo 2D turbostrática. A temperatura de reação tem grande influência na nanoestrutura do carbono, influenciando simultaneamente a cristalinidade, a densidade de defeitos e a área específica de superfície. Os materiais obtidos foram capazes de reduzir o atrito e desgaste a seco de sistemas tribológicos, sendo que foram obtidas taxas de desgaste até 70 % menores que a do mesmo sistema com um grafite 3D cristalino. Além disso, resultados preliminares também mostraram que os materiais desenvolvidos apresentam potencial de aplicação como aditivo de óleo lubrificante, por possuir estabilidade em óleos poliolester de até 1 ano em suspensão, muito superior aos materiais utilizados como referência.

Palavras-chave: grafite 2D, carbeto, carbono derivado de carbeto.

ABSTRACT

This work aimed to develop a new synthesis method of nanostructured carbide-derived carbon for tribological applications. Based on phase diagram calculations, the system boron carbide-chromium carbide was defined, whose reaction in the solid state promotes the formation of a large amount of carbon phases (approximately 30 mol% of carbon). The developed process consists of the solid-state reaction between the carbides followed by a chemical extraction step with hydrochloric acid. From this process, it was possible to obtain practically all the carbon present in the system. The results showed that the materials synthesized at temperatures below 1200 °C presented contamination due to incomplete reaction between the reagents. Materials synthesized at temperatures above 1200 °C, however, presented greater purity, since the reaction was complete in this case. The resulting material after chemical extraction is composed of nanostructured carbon with a 2D turbostratic structure. The reaction temperatures have a great influence on the carbon nanostructure, simultaneously influencing the crystallinity, the density of point and edge defects and the specific surface area (up to ~ 3x greater than that of a multilayer graphene). The materials obtained were able to reduce the friction and wear of tribological systems, with wear rates up to 60% lower than that of the same system with a crystalline 3D graphite. In addition, preliminary results also showed that the developed materials have potential for application as a lubricant oil additive, as it has much higher stability in certain oils than 3D graphite or multilayer graphene.

Key-words: 2D graphite, carbide, carbide-derived carbon

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Possibilidades de nanoestruturas de carbono.....	20
Figura 2 – Estrutura atômica dos carbetos (a)Ti ₃ SiC ₂ e (b)3C-SiC e a estrutura dos respectivos CDCs após a cloração.....	24
Figura 3 – Variação do tamanho médio dos poros de CDCs de diferentes carbetos em diferentes temperaturas de cloração.....	25
Figura 4 - Exemplos de estruturas do carbono formadas na síntese de CDC a partir da cloração de carbetos de silício.....	26
Figura 5 - Evolução da dissociação das partículas de SiC e formação da partícula de carbono durante a sinterização.....	27
Figura 6 – Nanopartículas de grafite 2D turbostrático sintetizadas no Labmat/UFSC. (a) Observadas no microscópio eletrônico de varredura convencional e (b) de alta resolução.	28
Figura 7 – Esquema do processo de síntese de CDC com estrutura <i>core-shell</i>	30
Figura 8 – Aplicação de CDCs como lubrificante sólido. (a) Em compósitos autolubrificantes sinterizados, (b) em filmes gerados na superfície de carbetos.	31
Figura 9 – Efeito da temperatura de cloração da superfície no desempenho tribológico de SiC. (a) coeficiente de atrito, (b) taxa de desgaste.....	32
Figura 10 – Coeficientes de atrito e taxas de desgaste de diferentes ligas contendo carbono.....	33
Figura 11 – Comparação entre as estruturas do grafite 3D cristalino e do grafite 2D turbostrático.....	34
Figura 12 - Perfil de cálculo do software Thermo-Calc®.....	35
Figura 13 – Fluxograma esquemático das técnicas de fabricação e caracterização das amostras juntamente com as principais etapas do trabalho.	37
Figura 14 – Resumo das principais variáveis envolvidas no ensaio tribológico.....	45
Figura 15 – Desenho esquemático do sistema de impregnação a vácuo.	45
Figura 16 - Representação esquemática da medição utilizando o equipamento LumiSizer.....	48
Figura 17 - Exemplo de análise com a centrífuga analítica para estabilidade de suspensões.....	49
Figura 18 – Metodologia de desenvolvimento.....	51
Figura 19 – Diagrama de fases calculado B ₄ C-Cr ₃ C ₂	53
Figura 20 – Diagrama de Ellingham calculado para os carbetos boro e	

cromo e para os boretos de cromo.	54
Figura 21 – Distribuição de tamanho de partícula. (a) B_4C e (b) Cr_3C_2	55
Figura 22 – Morfologia do pó de B_4C observado no MEV.	56
Figura 23 – Morfologia do pó de Cr_3C_2 observado no MEV.....	56
Figura 24 – Variação dimensional durante aquecimento, patamar isotérmico e resfriamento da reação entre os carbetos.	58
Figura 25 - Variação dimensional durante aquecimento e patamar para as amostras reagidas em 1000, 1100 e 1200 °C por 60 minutos.....	59
Figura 26 – Variação dimensional durante aquecimento e patamar para as amostras reagidas em 1300, 1400 e 1500 °C por 60 minutos.....	60
Figura 27 – Variação dimensional das amostras durante o resfriamento	60
Figura 28 – Variação total no comprimento da amostra em função da temperatura de reação.	61
Figura 29 – Microestrutura da reação entre os carbetos após reação em 1200 °C por 1 h. a) Mistura de validação e b) Mistura definitiva.....	62
Figura 30 - Análise química pontual das partículas após a reação para a mistura de validação reagida em 1200 °C por 1 h. (a) Partícula de B_4C parcialmente reagida, (b) Partícula de Cr_3C_2 após a reação.	63
Figura 31 - Análise química pontual das partículas após a reação para a mistura definitiva reagida em 1200 °C por 1 h.....	64
Figura 32 – Partículas após reação de tratamento entre os carbetos em diferentes temperaturas por 1 h: (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300, (e) 1400 e (f) 1500 °C.....	66
Figura 33 – Partículas após tratamento de reação entre os carbetos em 1000 °C por 1 h. (a) Elétrons secundários e (b) Elétrons retroespalhados.	67
Figura 34 – Partículas após tratamento de reação entre os carbetos em 1200 °C por 1 h observada no MEV. (a) Elétrons secundários, (b) Elétrons retroespalhados e (c) Imagem de alta resolução (FEG-MEV).	67
Figura 35 - Partículas após tratamento de reação entre os carbetos em 1500 °C por 1 h. (a) Elétrons secundários, (b) Elétrons retroespalhados e (c) Microscópio eletrônico de alta resolução (FEG-MEV).	68
Figura 36 – Padrões de difração de raios-x para as reações entre carbetos em diferentes temperaturas.	70
Figura 37 – Quantificação das fases após a reação entre os carbetos.	71
Figura 38 - Aspecto da solução após a filtração.	72
Figura 39 - Esquema do aparato utilizado para avaliar o potencial redox	

durante a extração química.....	73
Figura 40 – a) Variação do potencial redox durante a extração química, e b) Diagrama Pourbaix do cromo.....	73
Figura 41 - Fração da massa inicial resultante da extração química..	74
Figura 42 – Partículas resultantes da etapa de extração química para as diferentes temperaturas de síntese: (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300, (e) 1400 e (f) 1500 °C.....	75
Figura 43 – Padrões de difração dos materiais após a extração química.....	77
Figura 44 – Aspecto das amostras de aço impregnadas com as partículas de carbono que sofreram corrosão na superfície.	78
Figura 45 – Superfície do aço impregnado com as partículas de carbono após a extração química e neutralização. (a) imagem com sensor de eletrons secundários, (b)imagem sobreposta com análise química (color mapping).....	79
Figura 46 – Aspecto de uma amostra de aço impregnada com as partículas de carbono após realização de tratamento térmico nas partículas.....	80
Figura 47 – Superfície do aço impregnado com as partículas de carbono após a tratamento térmico para remoção de impurezas. (a) imagem com sensor de eletrons secundários, (b)imagem sobreposta com análise química (color mapping).....	80
Figura 48 – Distribuição de tamanho de partícula das partículas de carbono obtidas em diferentes temperaturas. (a) Mistura inicial, (b) 1200, (c) 1300, (d) 1400 e (e) 1500 °C.....	83
Figura 49 – Morfologia das partículas de carbono obtidas em diferentes temperaturas. (a) Mistura inicial e: (b) 1200, (c) 1300, (d) 1400 e (e) 1500 °C.....	84
Figura 50 - Detalhes da morfologia de partículas obtidas em diferentes temperaturas: (a) 1200 e (b) 1500 °C.....	85
Figura 51 – (a) Mecanismo inicial da reação entre os carbetos, (b) Formação de boretos e de poros no interior das partículas após reação e extração química.....	86
Figura 52 – Morfologia de partículas de grafite, (a) Grafite 3D mineral, (b) Grafite 2D derivado de Fe-SiC e (c) Carbono derivado de B ₄ C-Cr ₃ C ₂	87
Figura 53 – Área específica de superfície das partículas de carbono.....	89
Figura 54 - Padrões de difração das partículas de carbono para o plano 002 do grafite.....	91
Figura 55 - Espectros Raman das partículas de carbono.....	92
Figura 56 - Bandas de primeira ordem dos espectros Raman das	

partículas. (a) Carbono derivado de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ sintetizado em 1200 °C, (b) Grafite derivado de Fe-SiC e (c) Grafite 3D mineral.	94
Figura 57 - Bandas de segunda ordem dos espectros Raman das partículas. (a) Carbono derivado de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ sintetizado em 1200 °C, (b) Grafite 2D derivado de Fe-SiC e (c) Grafite 3D mineral.	96
Figura 58 - Ilustração de um grafite com: a) defeitos pontuais, b) defeitos de linha e c) ambos.	98
Figura 59 – Diagramas para calculo de defeitos de a) linha e de b) ponto.	98
Figura 60 – Valores quantitativos dos defeitos estruturais das amostras calculados a partir dos espectros Raman: a) Tamanho médio de cristalito (L_a) e b) Densidade de defeitos de pontos (σ).....	100
Figura 61 – Espectros Raman de CDCs produzidos por cloração a partir dos mesmos carbetos: a) B_4C e b) Cr_3C_2	101
Figura 62 – a) Espectros Raman de grafites dopados com boro. b) Exemplo da estrutura de uma folha de grafeno dopada com boro...	102
Figura 63 – Imagem de MET das partículas de carbono sintetizadas em diferentes temperaturas em comparação com grafite 2D derivado de SiC.....	103
Figura 64 – MET de partícula sintetizada em 1200 °C. a) região onde foi realizada difração. b) Padrão SAED da respectiva região.....	104
Figura 65 – Indexação do padrão SAED de uma partícula sintetizada em 1200 °C.	104
Figura 66 – MET de alta resolução de diferentes regiões de uma partícula sintetizada em 1200 °C.....	106
Figura 67 – MET de partículas sintetizadas. a) 1300 °C - Região onde foi realizada difração e b) respectivo padrão SAED. c) 1400 °C - Região onde foi realizada difração e d) respectivo padrão SAED...	107
Figura 68 - Indexação do padrão SAED de uma partícula sintetizada em 1300 °C.	107
Figura 69 – MET de alta resolução de partículas sintetizadas em diferentes temperaturas: (a) 1300 °C e (b) 1400 °C.....	108
Figura 70 – MET de partículas sintetizadas em 1500 °C. a) Partícula com menor grau de cristalinidade e b) respectivo padrão SAED. c) Partícula com maior grau de cristalinidade e d) respectivo padrão SAED.	109
Figura 71 - Padrão SAED de partícula sintetizada em 1500 °C com maior grau de cristalinidade e identificação dos planos cristalinos.	110
Figura 72 – MET de alta resolução de diferentes partículas sintetizadas em 1500 °C.	111
Figura 73 – Comportamento típico durante os ensaios de durabilidade.	

.....	113
Figura 74 - Durabilidade dos sistemas nos ensaios de durabilidade.	113
.....	113
Figura 75 – Aspectos típicos das pistas de desgaste durante ensaio de durabilidade: (a) Durante regime de lubricidade, (b) após falha.	114
Figura 76 – Comportamento típico dos sistemas durante os ensaios sob carga constante.....	115
Figura 77 – Coeficientes de atrito médio dos sistemas sob carga constante	116
Figura 78 - Taxas de desgaste dos sistemas sob carga constante.....	116
Figura 79 - Aspectos das pistas de desgaste e mapas elementares após ensaios de desgaste das amostras impregnadas com partículas sintetizadas em 1200 (a), 1300 (b), 1400 (c), 1500 °C (d) e com grafite 3D (e).	117
Figura 80 - Imagem ampliada e mapas de carbono das pistas de desgaste de amostras impregnadas com partículas sintetizadas em 1300 (a) e 1400 °C (b).	118
Figura 81 - Estabilidade de suspensões de óleo POE contendo diferentes partículas de carbono.	120
Figura 82 - Estabilidade de suspensões de óleo POE contendo partículas derivadas de $B_4C-Cr_3C_2$ sintetizadas em diferentes temperaturas.....	121
Figura 83 – Evolução dos perfis de transmissão das suspensões. Amostras centrifugadas a 3000 RPM por 4,4 h.....	122
Figura 84 – Integral da transmissão na dependência do tempo.	123
Figura 85 - Estabilidade das partículas em outros fluidos.	124
Figura 86 - Típico desempenho dos ensaios de desgaste com óleo lubrificante.....	125
Figura 87 – Taxa de desgaste dos sistemas com óleo lubrificante...	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias primas utilizadas	38
Tabela 2 – Composição química das matérias primas (% em massa).	39
Tabela 3 – Materiais utilizados como referência.....	39
Tabela 4 - Condições das reações de síntese.....	41
Tabela 5. Parâmetros de ensaio utilizados para análise em centrífuga analítica.....	49
Tabela 6 – Exemplos de reações de dissociação de carbetos precursores das quais é possível se obter fases de carbono puro. Baseadas em cálculos termodinâmicos realizados no Thermo-Calc.	52
Tabela 7 – Dados estruturais obtidos a partir dos padrões de difração.	92
Tabela 8 – Dados quantitativos das bandas de primeira ordem dos espectros Raman. Valores em (cm ⁻¹).....	93
Tabela 9 – Dados quantitativos das bandas de segunda ordem dos espectros Raman. Valores em (cm ⁻¹).....	95
Tabela 10 - Espaçamentos d_{hkl} medidos a partir de padrão SAED para partícula sintetizada em 1200 °C.....	105
Tabela 11 - Espaçamentos d_{hkl} medidos a partir de padrões SAED para partículas sintetizadas em 1300 e 1400 °C.....	108
Tabela 12 - Espaçamentos d_{hkl} medidos a partir de padrões SAED para partículas sintetizadas em 1500 °C.....	110
Tabela 13 – Resumo das características estruturais das partículas de carbono (valores médios).....	138
Tabela 14 – Resumo do desempenho tribológico promovido pelas partículas (valores médios).....	138

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Nanomateriais de carbono na tribologia	20
3.2	Carbonos derivado de carbetos (CDCs)	22
3.2.1	Síntese de CDC	22
3.2.2	Aplicações	30
3.3	Thermo-Calc [®]	34
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1	Cálculo de diagrama de fases	38
4.2	Matérias primas	38
4.3	Caracterização dos pós	39
4.3.1	Distribuição de tamanho de partículas	39
4.3.2	Morfologia	40
4.4	Processamento	40
4.4.1	Preparação das misturas	40
4.4.2	Moldagem das amostras	40
4.4.3	Reações de síntese	41
4.4.4	Extração das partículas de carbono	41
4.5	Caracterização dos materiais resultantes	42
4.5.1	Difração de raios-X	42
4.5.2	Microscopia eletrônica de varredura	43
4.5.3	Microscopia eletrônica de transmissão	43
4.5.4	Distribuição de tamanho de partículas	44
4.5.5	Espectroscopia Raman	44
4.5.6	Análise da área de superfície específica	44
4.5.7	Avaliação do desempenho tribológico	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	ETAPA 0 – Mapeamento	51
5.2	ETAPA 1 - Reações de síntese	53
5.2.1	Cálculos termodinâmicos	53
5.2.2	Caracterização das matérias primas	55
5.2.3	Reações de síntese	57
5.3	ETAPA 2 – Desenvolvimento do processo de extração	72
5.3.1	Extração química	72
5.3.2	Tratamento térmico de purificação	77
5.4	ETAPA 3 - Caracterização das partículas de carbono	82

5.4.1	Morfologia das partículas.....	82
5.4.2	Estrutura.....	89
5.5	ETAPA 4 - Avaliação do desempenho tribológico das partículas de carbono.....	112
5.5.1	Impregnadas em aço sinterizado (a seco).....	112
5.5.2	Como aditivo de óleo lubrificante (preliminar)	120
6	CONCLUSÕES.....	127
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
	REFERÊNCIAS.....	130
	ANEXO A – Compilação dos resultados	138

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a redução do consumo de energia tem sido um dos tópicos de maior preocupação do progresso tecnológico, e atualmente ela continua a ser um objetivo extremamente desafiador (BERMAN et al., 2015).

Estima-se que aproximadamente 23% do consumo total de energia mundial tenha origem em contatos tribológicos. Essas perdas por atrito e desgaste tem um grande impacto no consumo de energia, o que gera um aumento considerável nos gastos econômicos e nas emissões de CO₂ em escala global. Estima-se também que as perdas devido ao atrito e ao desgaste podem ser reduzidas em 40% a longo prazo (15 anos) se as novas tecnologias de superfície, materiais e lubrificação forem absorvidas pela cadeia produtiva (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017).

Essa questão se torna mais crítica com a crescente demanda por sistemas mecânicos mais eficientes e miniaturizados, nos quais são impostos contatos tribológicos mais severos. Isso aumenta a necessidade do desenvolvimento de materiais de alto desempenho que permitam a redução do atrito e desgaste de sistemas mecânicos (DE MELLO et al., 2011).

Existem diversas soluções para a redução do atrito e desgaste, dentre as quais a lubrificação fluida continua a ser a mais utilizada nos sistemas mecânicos mais comuns. Já a lubrificação sólida pode ser aplicada em sistemas onde a lubrificação fluida não pode ser utilizada, como em temperaturas extremas e baixas pressões de trabalho, ou não é desejada, como em equipamentos desenvolvidos para trabalhar sem a utilização de óleo. (BHUSHAN; ERDEMIR, 2001).

Existe também a possibilidade de se combinar a lubrificação sólida e fluida, onde pode ocorrer um efeito de sinergia benéfico para o sistema. Esse benefício é observado principalmente em condições de lubrificação mista, onde ainda existe certo contato mecânico entre as asperezas das superfícies em deslizamento juntamente com a lubrificação hidrodinâmica promovida pelo óleo (DE OLIVEIRA et al., 2018).

Os lubrificantes sólidos mais comuns são materiais com estruturas lamelares, como o bissulfeto de molibdênio (MoS₂), o nitreto de boro hexagonal (hBN) e o grafite. Quando presentes entre superfícies em

contato tribológico, as camadas cristalinas desses materiais se alinham paralelamente na direção do movimento relativo e movem-se uma sobre as outras com relativa facilidade, promovendo o efeito lubrificante (MIYOSHI, 2001).

Dentre os lubrificantes sólidos, diversos materiais de carbono podem promover lubricidade, sendo o grafite o exemplo mais comum, por possuir uma estrutura cristalina lamelar responsável por promover lubricidade. No entanto, diversos outros materiais de carbono com diferentes estruturas cristalinas também podem promover lubricidade, e até superlubricidade, sem possuir a estrutura lamelar. Esses materiais incluem os grafenos, fulerenos, nanodiamantes e diamon-like carbon (DLC) (BERMAN et al., 2015; DE MELLO et al., 2017; ZHAI et al., 2017).

O Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (Labmat/UFSC) possui um longo histórico de desenvolvimento de soluções inovadoras para lubrificação sólida baseadas em materiais a base de carbono nanoestruturado. Dentre essas soluções, foram desenvolvidos aços contendo estoques de grafite 2D turbostrático nanoestruturado gerados a partir da dissociação do carbetos de silício (SiC) durante a sinterização. A estrutura turbostrática desse grafite permite se obter coeficientes de atrito menores que 0,05 (BINDER et al., 2016).

Mais recentemente, estão sendo estudadas formas de se extrair esse grafite gerado pela reação entre Fe e SiC. No entanto, por questões termodinâmicas, o rendimento de carbono dessa reação é limitado à 5% em massa de carbono (DIAS, 2019; PEREIRA, 2019). Outra questão ainda não estudada pelo grupo e na literatura é se seria possível promover excelente lubricidade com nanoestruturas de carbono geradas a partir de outros carbetos, além do SiC.

Nesse sentido o presente trabalho pretende desenvolver um novo método de produção de carbono nanoestruturado derivado de carbetos precursores com maior produtividade. Inicialmente, através de um estudo baseado em cálculos termodinâmicos, foram identificados possíveis sistemas que potencial de geração de carbonos derivados de carbetos. Em seguida foram feitos experimentos exploratórios para validar o estudo teórico. Com base nisso foi selecionado o sistema carbetos de boro e de

cromo.

A partir desse sistema, este trabalho tem como foco o desenvolvimento e otimização do processo de síntese e a caracterização química e estrutural das partículas obtidas. Em seguida foi feita avaliação tribológica das partículas obtidas, com o objetivo de correlacionar as nanoestruturas presentes aos respectivos desempenhos tribológicos a seco e como aditivos de óleo lubrificante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como principal proposta o desenvolvimento de uma nova rota de síntese de alto rendimento de partículas de carbono nanoestruturado de alto desempenho tribológico através da reação entre partículas de carbetos precursores distintos.

2.2 Objetivos específicos

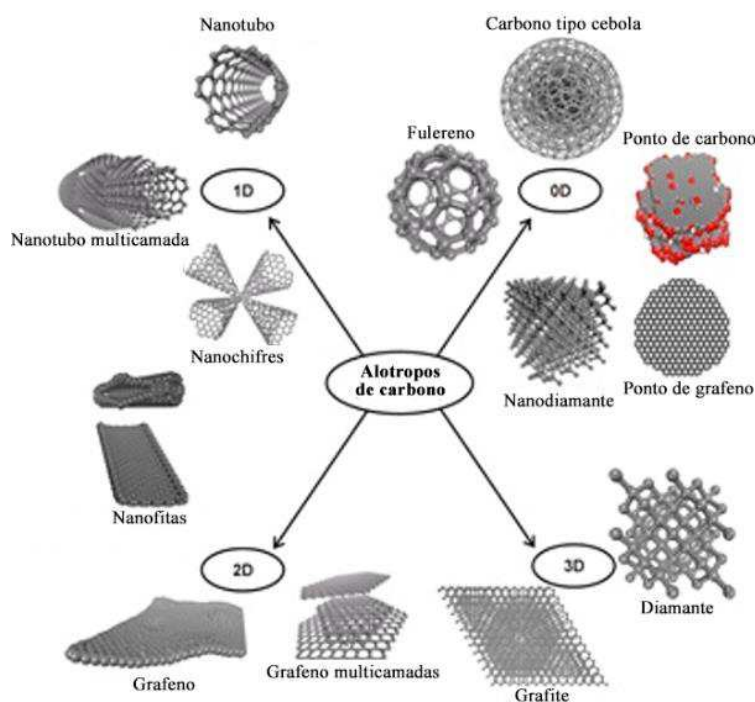
- Identificar reações entre carbetos precursores que promovam alto rendimento de carbono;
- Identificar os fenômenos envolvidos nas reações de síntese;
- Avaliar o efeito das condições de síntese nas nanoestruturas do carbono resultante;
- Caracterizar o desempenho tribológico das partículas de carbono.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanomateriais de carbono na tribologia

Materiais de carbono apresentam uma grande variedade de estruturas e propriedades, dadas pelas possibilidades de hibridizações desse elemento, sp , sp^2 e sp^3 . Essas estruturas incluem materiais zero-dimensionais (0D), como os fulerenos, unidimensionais (1D), como os nanotubos, bidimensionais (2D), como o grafeno uni e multicamadas, e os tridimensionais (3D), como os nanodiamantes (MAUTER; ELIMELECH; NANOMATERIALS, 2008). Conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Possibilidades de nanoestruturas de carbono.



Fonte: (GEORGAKILAS et al., 2015).

Nas últimas duas décadas, o interesse nos nanomateriais de carbono para a redução do atrito e desgaste em aplicações tribológicas tem crescido consideravelmente. Vários trabalhos têm demonstrado que essas nanoestruturas de carbono podem ser aplicadas como revestimentos ou como aditivos em materiais e óleos lubrificantes para promover lubricidade, ou até mesmo superlubricidade. Esses nanomateriais tem se mostrado extremamente atrativos como lubrificantes sólidos, podendo ser

aplicados em diversas soluções para a redução do consumo de energia (ZHAI et al., 2017).

Nesses materiais, os mecanismos de lubrificação variam consideravelmente entre os alótropos de carbono, e dependem da aplicação e do ambiente de aplicação. Por exemplo, o baixo coeficiente de atrito de revestimentos contendo fulerenos é atribuído à sua baixa adesão às superfícies de deslizamento e à sua baixa energia de superfície (BHUSHAN; GUPTA, 1994). Já os nanodiamantes promovem a redução considerável do coeficiente de atrito e taxa de desgaste de compósitos poliméricos, atribuída a diferentes mecanismos como: o rolamento das nanopartículas entre as superfícies e o polimento da superfície durante o deslizamento (AYATOLLAHI et al., 2012).

Por outro lado, os materiais lamelares como o grafite e o grafeno multicamadas apresentam mecanismos de lubricidade diferentes. Quando presentes em uma superfície deslizante, as camadas cristalinas desses materiais se alinham paralelamente na direção do movimento relativo e movem-se uma sobre as outras com relativa facilidade, promovendo o efeito lubrificante (MIYOSHI, 2001). Essa característica é evidenciada comparando-se, por exemplo, o grafeno com uma e duas camadas, no qual o grafeno com duas camadas apresenta coeficiente de atrito ~50% menor (FILLETER et al., 2009).

Há uma grande variedade de aplicações para as nanoestruturas de carbono em sistemas tribológicos. Por exemplo, materiais volumétricos contendo nanomateriais de carbono dispersos no volume permitem a fabricação de aços de elevada resistência mecânica (acima de 1000 MPa) e baixo coeficiente de atrito (menor que 0,05) (BINDER et al., 2010). Já em revestimentos, as excelentes propriedades mecânicas e elétricas das nanoestruturas de carbono em comparação aos revestimentos tradicionais os tornam grandes candidatos para aplicações tribológicas (BUNCH et al., 2007).

Outra aplicação de grande potencial para esses nanomateriais é como aditivo de óleos lubrificantes. Atualmente a maioria dos contatos tribológicos na indústria continuam a utilizar óleo lubrificante para controlar o atrito e o desgaste. Os mecanismos da lubrificação hidrodinâmica já são estudados a mais de um século, e continuam em

constante desenvolvimento. Dentre esses desenvolvimentos, foi demonstrado que a adição de certas nanopartículas de carbono como aditivos promovem propriedades tribológicas superiores às dos aditivos tradicionalmente utilizados. Isso demonstra o potencial tecnológico e mercadológico desses materiais (BAKUNIN et al., 2004; HWANG et al., 2011).

3.2 Carbonos derivado de carbetos (CDCs)

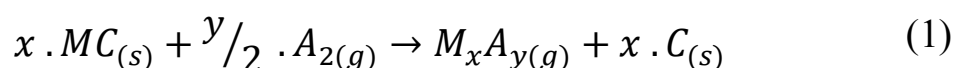
Os carbonos derivados de carbetos (CDCs) englobam um grande grupo de materiais que se estende desde carbonos extremamente desordenados até carbonos com estruturas altamente ordenadas. As estruturas de carbono são resultado da remoção seletiva dos átomos metálicos ou não-metálicos da estrutura dos carbetos. Essa remoção dos átomos ligados ao carbono para a síntese de CDC pode ser realizada por diversas reações químicas e processos físicos (CHUN; LIM, 2014; PRESSER; HEON; GOGOTSI, 2011). Este capítulo abordará as principais técnicas para a produção de CDCs, suas características e as principais aplicações.

3.2.1 Síntese de CDC

3.2.1.1 Reações gás-sólido

A técnica mais comum de síntese de CDCs, e considerada a mais econômica e escalável atualmente, é a halogenação. Essa técnica consiste na reação em elevadas temperaturas (acima de 200°C) entre um carbetos precursor e um gás halogênio. Durante esse processo, ocorre a reação seletiva do gás halogênio com os átomos metálicos ligados ao carbono, com formação de um composto volátil e com transformação da estrutura do carbetos em carbono (CHUN; LIM, 2014).

A equação geral da reação de síntese de CDC a partir de carbetos binários está apresentada na Equação 1, na qual M representa o elemento ligado ao carbono, A representa o gás halogênio (F_2 , Cl_2 , Br_2 ou I_2) e M_xA_y representa o produto gasoso da reação.



O processo de extração seletiva de átomos metálicos via cloração de carbetos de silício foi originalmente patenteado por Otis Hutchins em 1918. Este processo foi largamente utilizado para a síntese de cloreto de silício (SiCl_4) e o CDC era simplesmente um subproduto dessa reação sem grande valor agregado. Mais recentemente é que foi observado que os CDCs porosos representavam uma nova classe de carbono e que tinham potencial de aplicação em diversos produtos de alto valor agregado, como supercapacitores e baterias de lítio (PRESSER; HEON; GOGOTSI, 2011).

Usualmente o gás halogênio utilizado na síntese é o gás de cloro (Cl_2), sendo o processo nesse caso denominado cloração. Na reação entre o carbetos metálicos e o gás de cloro, o subproduto da reação é normalmente um tetracloreto. O uso de gás de flúor (F_2) para a produção de CDC também já foi reportado na literatura. Porém a fluoração é considerada muito agressiva, pois o flúor reage também com os átomos de carbono, formando fluorocarbonetos (SCHUMB; ARONSON, 1959).

O uso de gás de cloro para a síntese de CDC apresenta uma série de problemas práticos devido à sua natureza tóxica e corrosiva. O sistema requer monitoramento constante para segurança, e os equipamentos tendem a se deteriorar rapidamente por causa da exposição ao gás. Por esse motivo, o processo requer equipamentos mais sofisticados e seguros, encarecendo o processo (WANG; SHAO, 2016).

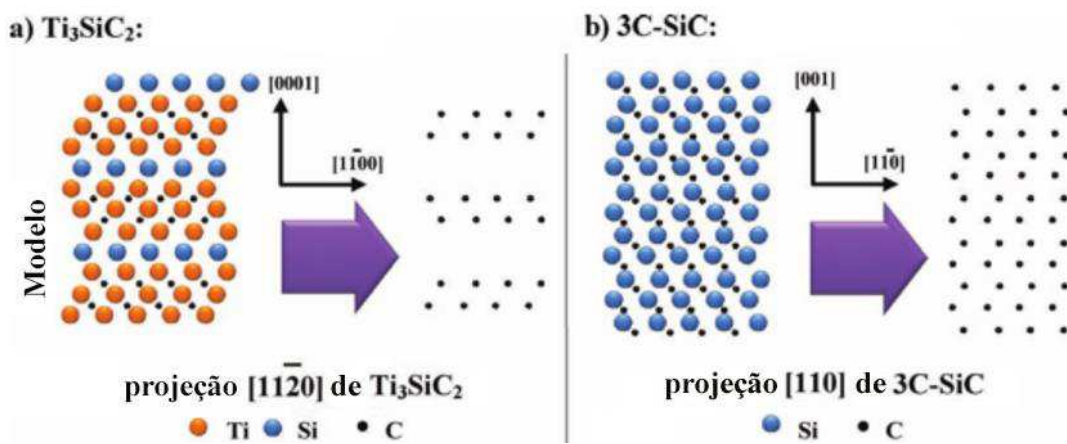
No entanto, os custos desse processo podem ser reduzidos com a comercialização dos cloretos metálicos, que possuem elevada demanda. Principalmente o tetracloreto de titânio (TiCl_4), que, dentre outras aplicações, é utilizado na produção de nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2). Esses cloretos também podem ser reaproveitados no processo, com a transformação do cloreto (ex: TiCl_4) novamente em carbetos (ex: TiC) e a sua posterior reutilização como precursor, tornando o processo um ciclo fechado. (WANG et al., 2010).

A principal característica dos CDCs gerados pela reação de cloração está na elevada porosidade, normalmente com porosidade total maior que 50% em volume e com elevada superfície específica (normalmente maior que $2000 \text{ m}^2/\text{g}$) (CHMIOLA et al., 2006; YEON et al., 2010).

Essa porosidade volumétrica é determinada pela estrutura do carbetos

precursor e pelos parâmetros de processo, principalmente pela temperatura de reação. Em baixas temperaturas de reação, a porosidade do CDC segue o padrão cristalino do carbeto precursor. Como apresentado na Figura 2, após a remoção dos elementos metálicos, o carbono remanescente forma uma estrutura porosa semelhante a estrutura inicial do carbeto.

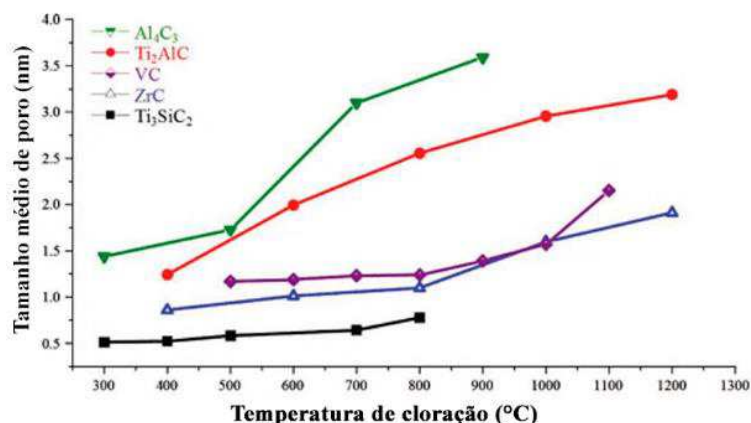
Figura 2 – Estrutura atômica dos carbeto (a) Ti_3SiC_2 e (b) $3C-SiC$ e a estrutura dos respectivos CDCs após a cloração.



Fonte: Adaptado de (GOGOTSI, 2006).

Em temperaturas mais altas ocorre um aumento do tamanho dos poros devido a maior mobilidade dos átomos de carbono que se organizam em estruturas de maior grau de cristalinidade. A Figura 3 apresenta a influência da temperatura de reação no tamanho médio dos poros de CDCs de diferentes precursores. De acordo com Gogotsi et al. (2003), com o controle dos parâmetros de processo, é possível controlar o tamanho dos poros com elevada precisão, a nível de angströms.

Figura 3 – Variação do tamanho médio dos poros de CDCs de diferentes carbetos em diferentes temperaturas de cloração.

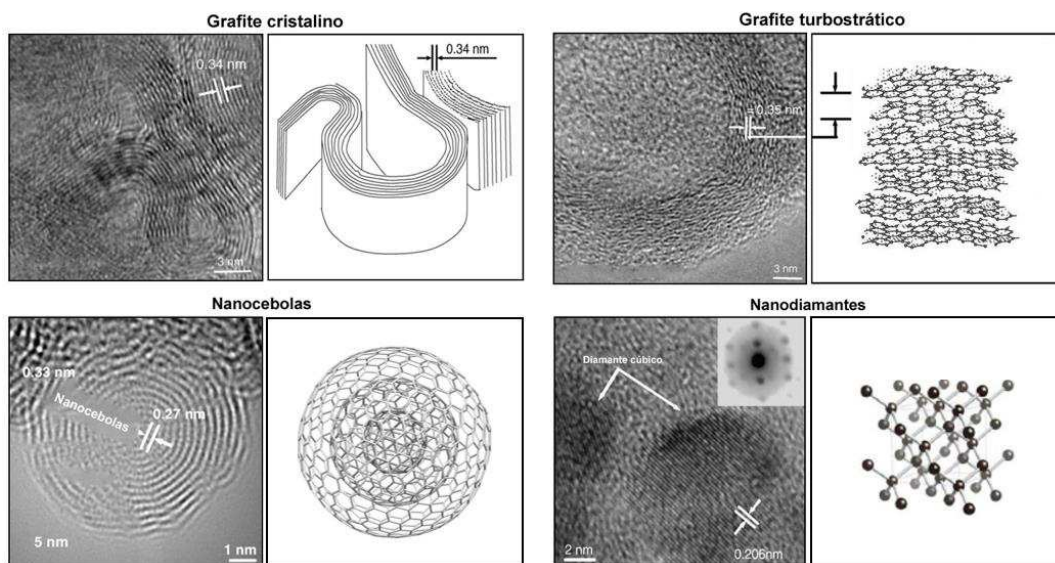


Fonte: Adaptado de (PRESSER; HEON; GOGOTSI, 2011).

As temperaturas de síntese de CDC normalmente estão na faixa de 600-1200 °C. Devido a essas temperaturas serem baixas em comparação às temperaturas de grafitação do carbono, o carbono residual não é capaz de alcançar a estabilidade termodinâmica da fase grafite. De forma geral, CDCs gerados em temperaturas inferiores a 1000 °C tendem a formar estruturas amorfas com pequenas porções cristalinas e CDCs gerados em temperaturas superiores a 1000°C tendem a formar estrutura mais ordenadas. Desta forma o carbono permanece em um estado metaestável contendo carbono amorfo com ligações sp^2 e sp^3 . Essas estruturas incluem o grafite turbostrático e a presença de nanoestruturas como nanodiamantes e de fulerenos com paredes múltiplas (nanocébolos) (GOGOTSI; JEON, 1997; WELZ; MCNALLAN; GOGOTSI, 2006; ZHENG et al., 2000).

A Figura 4 apresenta alguns exemplos de possíveis estruturas do carbono formadas na síntese de CDCs, observadas no microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 4 - Exemplos de estruturas do carbono formadas na síntese de CDC a partir da cloração de carbeto de silício.



Fonte: Adaptado de (WELZ; MCNALLAN; GOGOTSI, 2006).

3.2.1.2 Reações sólido-sólido

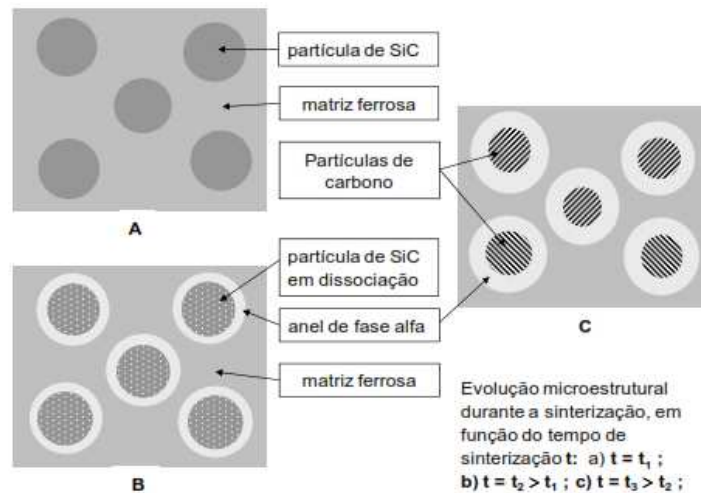
Este processo representa um método mais econômico e seguro para a produção em larga escala de CDCs, baseada na reação entre sólidos particulados seguida em um processo da separação do carbono e subprodutos da reação. No entanto, ainda são escassos os trabalhos que utilizaram esse processo na literatura.

No Labmat/UFSC, BINDER (2009) desenvolveu aços autolubrificantes sinterizados nos quais nódulos de carbono são gerados no interior do material pela dissociação de partículas de SiC previamente misturadas às partículas de uma matriz ferrosa.

Nesse processo, o mecanismo de formação dos nódulos de CDC é controlado pela difusão dos elementos na matriz ferrosa. Durante a etapa de sinterização, inicialmente ocorre a dissociação das partículas de SiC com a difusão de ambos os elementos na matriz. Após um certo tempo de reação, a difusão do silício na matriz promove a formação da fase ferrítica no entorno das partículas, uma fase que possui baixíssima solubilidade de carbono (menor que 0,022%). Com isso, a difusão do carbono na matriz é praticamente interrompida e ele é retido nas regiões originalmente ocupadas pelas partículas de SiC, enquanto o silício continua a ser dissolvido pela matriz ferrosa. Ao fim da reação, praticamente todo o

silício é dissolvido, restando apenas os nódulos de grafite (Figura 5). Esse mecanismo de formação de nódulos de CDC em uma matriz ferrosa permite a dissociação completa de partículas de SiC com 10 μm de diâmetro em 1 hora de reação, em temperaturas entre 1000 e 1200 $^{\circ}\text{C}$ (BINDER et al., 2010, 2016, 2017).

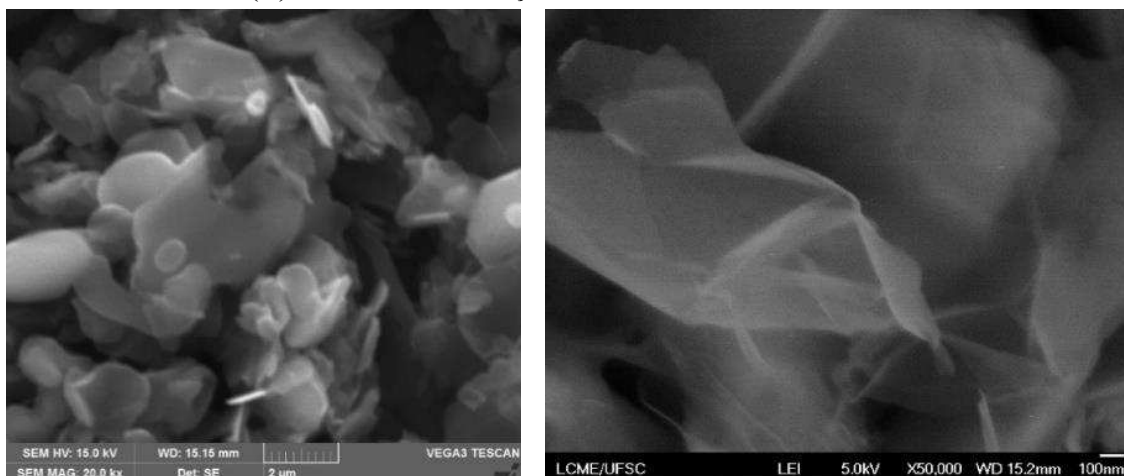
Figura 5 - Evolução da dissociação das partículas de SiC e formação da partícula de carbono durante a sinterização.



Fonte: (BINDER, 2009)

Tomando como base esses trabalhos de BINDER et al., recentemente foram desenvolvidas no Labmat/UFSC novas rotas de síntese de CDCs a partir da reação no estado sólido entre partículas de Fe e SiC. Nesses trabalhos já é possível obter folhas de CDC com espessura nanométrica, conforme apresentado na Figura 6 (DIAS, 2019; PEREIRA, 2019). O rendimento de carbono dessa reação é de aproximadamente 5% em massa.

Figura 6 – Nanopartículas de grafite 2D turbostrático sintetizadas no Labmat/UFSC. (a) Observadas no microscópio eletrônico de varredura convencional e (b) de alta resolução.



(a)

(b)

Fonte: Resultados LabMat/UFSC, (DIAS, 2019).

LI et al., 2012 realizaram a síntese de CDC de SiC a partir da reação entre pós de SiC e Ni. Nesse trabalho a reação foi realizada durante um tratamento térmico a 1000 °C por 15 horas, na qual ocorreu a formação de siliceto de níquel e carbono livre. Após a reação, o siliceto de níquel é dissolvido com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, resultando apenas o carbono.

A partir desse processo com SiC e Ni, é possível se obter folhas de grafeno mono e multicamadas com comprimento micrométrico. Essa reação possui rendimento de carbono em torno de 3% em massa. Os autores indicaram que a formação do siliceto de níquel na interface durante o tratamento atuou como um bloqueio para a reação, desacelerando o processo. Por esse motivo foram necessárias 15 horas de tratamento térmico para promover a reação completa entre os materiais.

3.2.1.3 Outras técnicas de síntese

Dadas as particularidades do processo de cloração e seus riscos à saúde e ao meio ambiente, recentemente os grupos de pesquisa estão trabalhando em novos métodos para a síntese de CDCs. Assim como no presente trabalho, o principal objetivo desses grupos é o desenvolvimento de rotas mais simples, econômicas e de menor risco à saúde.

Um dos processos reportados na literatura consiste na sublimação do silício presente no carbetos de silício, resultando em CDC remanescente. Esse processo é realizado em alto vácuo e elevadas temperaturas, sendo necessário realizar tratamentos em temperaturas de até 2000°C para promover a total remoção do silício presente no material (KUSUNOKI et al., 1999; MYNBAEVA; LAVRENT'EV; MYNBAEV, 2016).

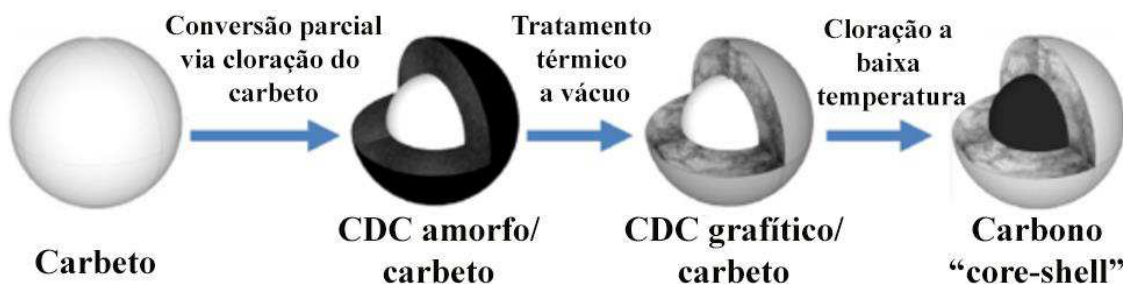
LUKATSKAYA et al., (2014) desenvolveram um método de dissociação dos carbetos ternários Ti_3AlC_2 e Ti_3SiC_2 em temperatura ambiente. Nesse processo os carbetos são imersos em soluções de HF, HCl ou NaCl seguido da aplicação de uma diferença de potencial. Devido à baixa temperatura de síntese, a estrutura do carbono formado é predominantemente amorfa e a nanoestrutura apresenta porosidade nanométrica.

WANG e SHAO, (2016) sintetizaram CDC derivado de SiC através da eletrólise de pó de SiC em cloreto de cálcio ($CaCl_2$) fundido. Esse processo de eletrólise foi realizado em atmosfera de argônio em temperaturas entre 850 e 950°C por 48h, onde foi possível promover a reação de dissociação. Após o processo, ainda é necessário realizar ataque químico com HCl 1,5M por aproximadamente 10h para a remoção dos subprodutos da reação.

ARIYANTO et al., (2017) desenvolveram um novo método de dissociação do carbetos de titânio (TiC) através da reação no estado sólido entre o pó de carbetos e o pó de um precursor de cloro como o cloreto de níquel ($NiCl_2$). Durante a reação, em aproximadamente 600°C, ocorre a dissociação do cloreto com a liberação do gás cloro, que promove a dissociação do carbetos.

Nesse trabalho de ARIYANTO et al., o objetivo da geração do gás de cloro *in-situ* está na realização de um ataque parcial do carbetos, com formação de uma estrutura *core-shell*, como apresentado na Figura 7. Após esse processo é realizado um tratamento térmico de recozimento para promover a grafitação da “casca” de CDC previamente gerada, seguido do processo de cloração tradicional para dissociar completamente o carbetos. O material após todo o processo consiste em um CDC com uma estrutura porosa hierárquica, para aplicação como suporte para catalizadores e para a sistemas de armazenamento de energia otimizados.

Figura 7 – Esquema do processo de síntese de CDC com estrutura *core-shell*.



Fonte: (ARIYANTO et al., 2017).

3.2.2 Aplicações

Há uma grande variedade de aplicações de CDCs, sendo que a maioria delas está relacionada à sua porosidade controlada. Dentre as aplicações, é possível utilizá-los como adsorvente de diversas moléculas, principalmente para o armazenamento de gases como hidrogênio e metano. A porosidade controlada dos CDCs também pode ser utilizada para a purificação de gases nobres ou para a remoção de toxinas do sangue (OSCHATZ et al., 2010).

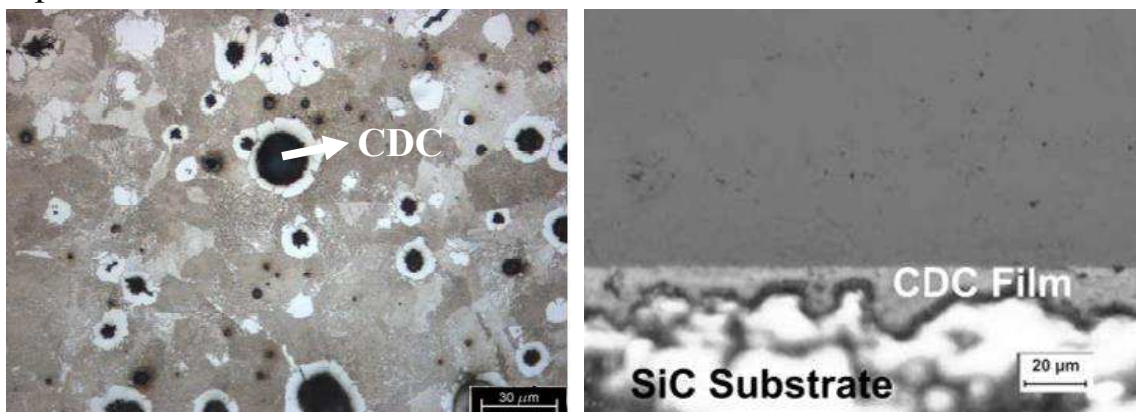
CDCs também podem ser utilizados como eletrodos em supercapacitores e baterias de lítio. Nas baterias de lítio, os íons de lítio difundem com maior facilidade ao longo das paredes dos poros dos CDCs. Esta é uma vantagem em relação ao grafite comum, no qual os íons ficam posicionados nos pequenos espaços entre as lamelas de grafeno. Devido a essa característica, eles podem promover maior durabilidade e maior velocidade de carga em baterias (KOTINA et al., 2002).

Já para supercapacitores, a elevada porosidade volumétrica com tamanho controlado permite controlar a capacitância do material. Por exemplo, CDCs de SiC e Al₄C₃ podem apresentar capacitância específica de 260 e 200 F/g, respectivamente. Essas capacitâncias são superiores às de eletrólitos orgânicos, como o Tetrafluoroborato de tetraetilamonio, que possui capacitância específica de 140 F/g (CHMIOLA et al., 2006). Típicas aplicações para estes supercapacitores e baterias são produtos eletrônicos como smartphones e computadores, veículos, equipamentos de telecomunicação, entre outros.

3.2.2.1 Aplicações tribológicas

As nanoestruturas do carbono presentes nos CDCs permitem a redução considerável do coeficiente de atrito entre superfícies em deslizamento. Isso permite a aplicação desses materiais em diversos sistemas tribológicos, como elemento redutor do atrito e do desgaste (CHUN; LIM, 2014; ERDEMIR et al., 2004; MCNALLAN et al., 2005). Existem duas formas principais de se aplicar CDCs em componentes de um sistema tribológico: na forma de filmes gerados na superfície de carbetos ou gerados no volume de compósitos autolubrificantes sinterizados, como apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Aplicação de CDCs como lubrificante sólido. (a) Em compósitos autolubrificantes sinterizados, (b) em filmes gerados na superfície de carbetos.



(a)

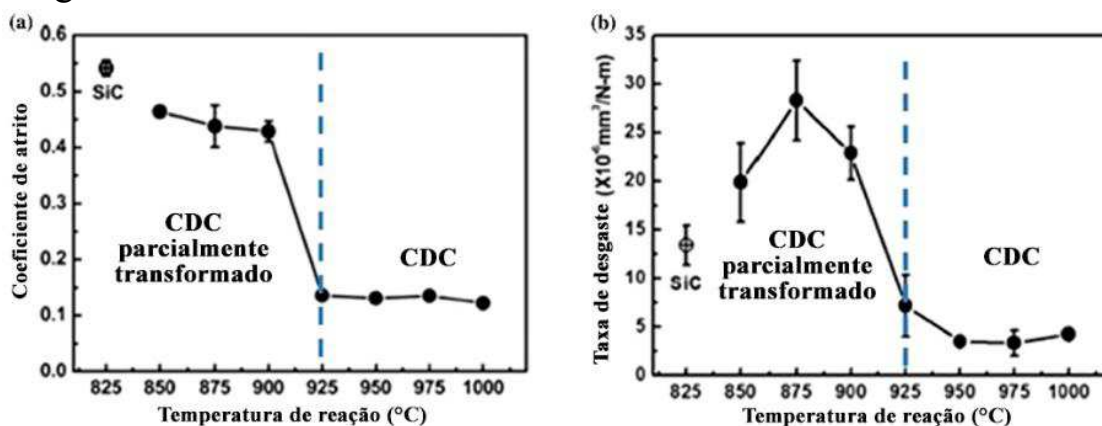
(b)

Fonte: (a) (BINDER, 2009), (b) (ERDEMIR et al., 2004).

No caso da aplicação como filmes, eles são formados pela leve cloração da superfície do carbetos, resultando em uma fina camada de carbono na superfície do material. Foi observado que os carbonos nanoestruturados presentes nesses filmes podem promover coeficientes de atrito menores que 0,1 e taxas de desgaste menores que 10^{-7} mm³/N.m (CHUN; LIM, 2014; ERDEMIR et al., 2004; MCNALLAN et al., 2005). Esse processo promove coeficientes de atrito muito menores do que os carbetos no estado original. Um exemplo do desempenho tribológico de CDC na forma de filme pode ser visto na Figura 9. Nesse trabalho de BAE et al., 2010, foi estudado o efeito da temperatura de cloração de SiC no

coeficiente de atrito e na taxa de desgaste. Em temperaturas de reação superiores a 925 °C ocorre a conversão completa do carbeto em CDC na superfície do material, resultando em uma redução abrupta do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste.

Figura 9 – Efeito da temperatura de cloração da superfície no desempenho tribológico de SiC. (a) coeficiente de atrito, (b) taxa de desgaste.

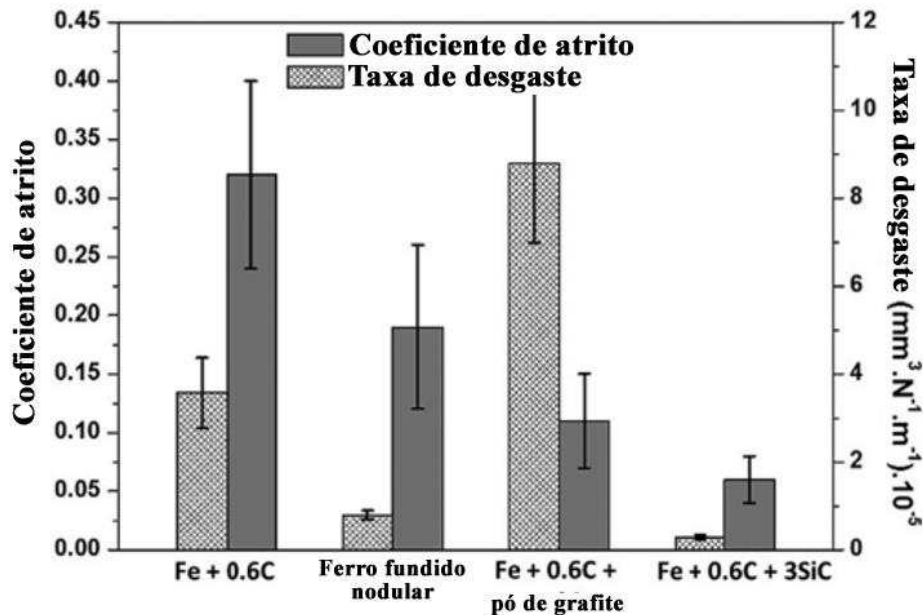


Fonte: (BAE et al., 2010)

Já na forma dispersa na matriz de compósitos autolubrificantes sinterizados, se destacam os trabalhos do Labmat/UFSC. Nesses materiais, os lubrificantes sólidos são gerados a partir da dissociação *in-situ* do precursor, de acordo com o mecanismo apresentado no item 3.2.1.2.

A principal vantagem desse método está na possibilidade de se obter compósitos que combinam elevada resistência mecânica (acima de 1000 MPa) e baixo coeficiente de atrito (menor que 0,05). Do ponto de vista tribológico, é possível se alcançar coeficientes de atrito e taxas de desgaste mais baixos que outros materiais contendo grafite cristalino disperso na matriz, como o ferro fundido nodular e compósitos autolubrificantes nos quais a grafita é dispersa na matriz através da mistura de partículas de grafita ao pó da matriz. Conforme apresentado na Figura 10, a liga contendo CDC gerado *in-situ* ($\text{Fe} + 0,6\text{C} + 3\text{SiC}$) apresenta propriedades tribológicas muito superiores às demais ligas.

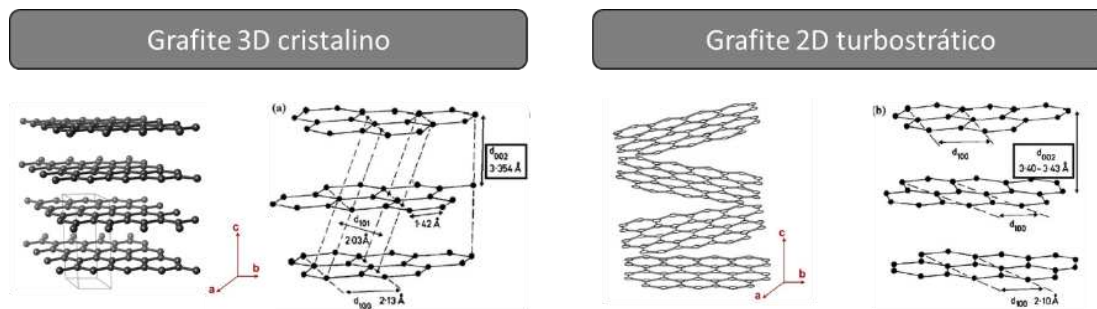
Figura 10 – Coeficientes de atrito e taxas de desgaste de diferentes ligas contendo carbono.



Fonte: (BINDER et al., 2017).

Nesses compósitos, as excelentes propriedades tribológicas estão associadas à formação de uma nanoestrutura do carbono denominada grafite 2D turbostrático. O grafite turbostrático gerado pela dissociação do SiC é constituído de camadas fortemente desalinhadas de grafeno. Nesse grafite, a distância entre as lamelas de grafeno é bem maior do que as apresentadas pelo grafite cristalino 3D, que é altamente alinhado (Figura 11). Essas maiores distâncias diminuem a interação entre os planos, resultando em uma baixa tensão de cisalhamento que promove o baixo coeficiente de atrito quando presente entre duas superfícies em deslizamento (BINDER et al., 2017).

Figura 11 – Comparação entre as estruturas do grafite 3D cristalino e do grafite 2D turbostrático.



Fonte: Adaptado de (BINDER et al., 2017; INAGAKI, 2000).

3.3 Thermo-Calc[®]

Este capítulo foi adicionado para melhor entendimento desse software, que foi utilizado como ferramenta para definição dos parâmetros de processos utilizados neste trabalho.

O Thermo-Calc[®] é um software de termodinâmica computacional que possui pacotes de base de dados para diversos tipos de fases e materiais em equilíbrio. Ele permite o cálculo de diagramas de fase, cálculos de transformação de fases e avaliações termodinâmicas utilizando como base o método CALPHAD (ANDERSSON; HELANDER; HÖGLUND, 2002).

A grande vantagem da utilização deste software está na capacidade de estudar um sistema com grande número de componentes, onde se torna difícil determinar o comportamento a partir dos diagramas binários e ternários disponíveis na literatura. Considerando que na indústria a maioria dos materiais comerciais possuem normalmente mais que 4 componentes, a utilização do Thermo-Calc[®] pode se tornar uma importante ferramenta no desenvolvimento de novos materiais. Isso permite a redução do número de experimentos e, conseqüentemente, do tempo necessário para se obter os resultados desejados.

Os cálculos do Thermo-Calc[®] são baseados em bases de dados desenvolvidas para avaliação sistemática de informações teóricas e de vários dados experimentais. Atualmente estão disponíveis para aquisição diversas bases de dados para diversos tipos de materiais (ANDERSSON; HELANDER; HÖGLUND, 2002).

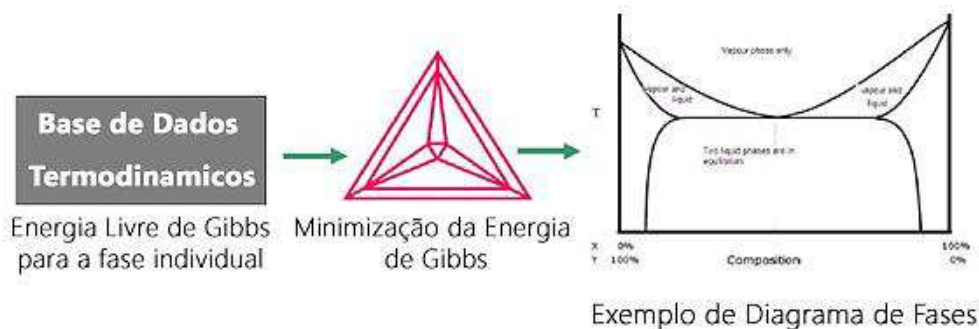
Alguns exemplos das aplicações do Thermo-Calc[®] (THERMO-

CALC, 2017):

- Diagramas de Fases (binário, ternário, isoterma, até 5 variáveis independentes).
- Diagrama de Propriedades (fração de fases, energia de Gibbs, entalpia, volume, etc.). Até 40 componentes.
- Propriedades Termodinâmicas de substâncias puras, compostos e soluções sólidas.
- Propriedades termodinâmicas de reações químicas.
- Pressão parcial de gases, potencial químico de espécies, até 1000 espécies.
- Equilíbrio, equilíbrio metaestável, para-equilíbrio.
- Formação de óxidos na superfície de aços.
- Sinterização, combustão, refusão, incineração.
- Formação de filmes finos.

O Thermo-Calc[®] utiliza algoritmos de minimização local, a partir da imposição de um certo número de condições tal que $L = 0$. Ou seja, fixa-se a pressão, temperatura, a composição e as dimensões do sistema, respeitando a regra de fases de Gibbs. A partir das condições iniciais dadas, o algoritmo busca a condição de igualdade dos potenciais químicos para o maior número de fases possível e calcula a condição de menor energia livre para o sistema (KATTNER, 1997). O desafio para o usuário está na definição das condições termodinâmicas adequadas para a melhor interpretação dos resultados. A Figura 12 sumariza o procedimento utilizado pelo Thermo-Calc[®].

Figura 12 - Perfil de cálculo do software Thermo-Calc[®].



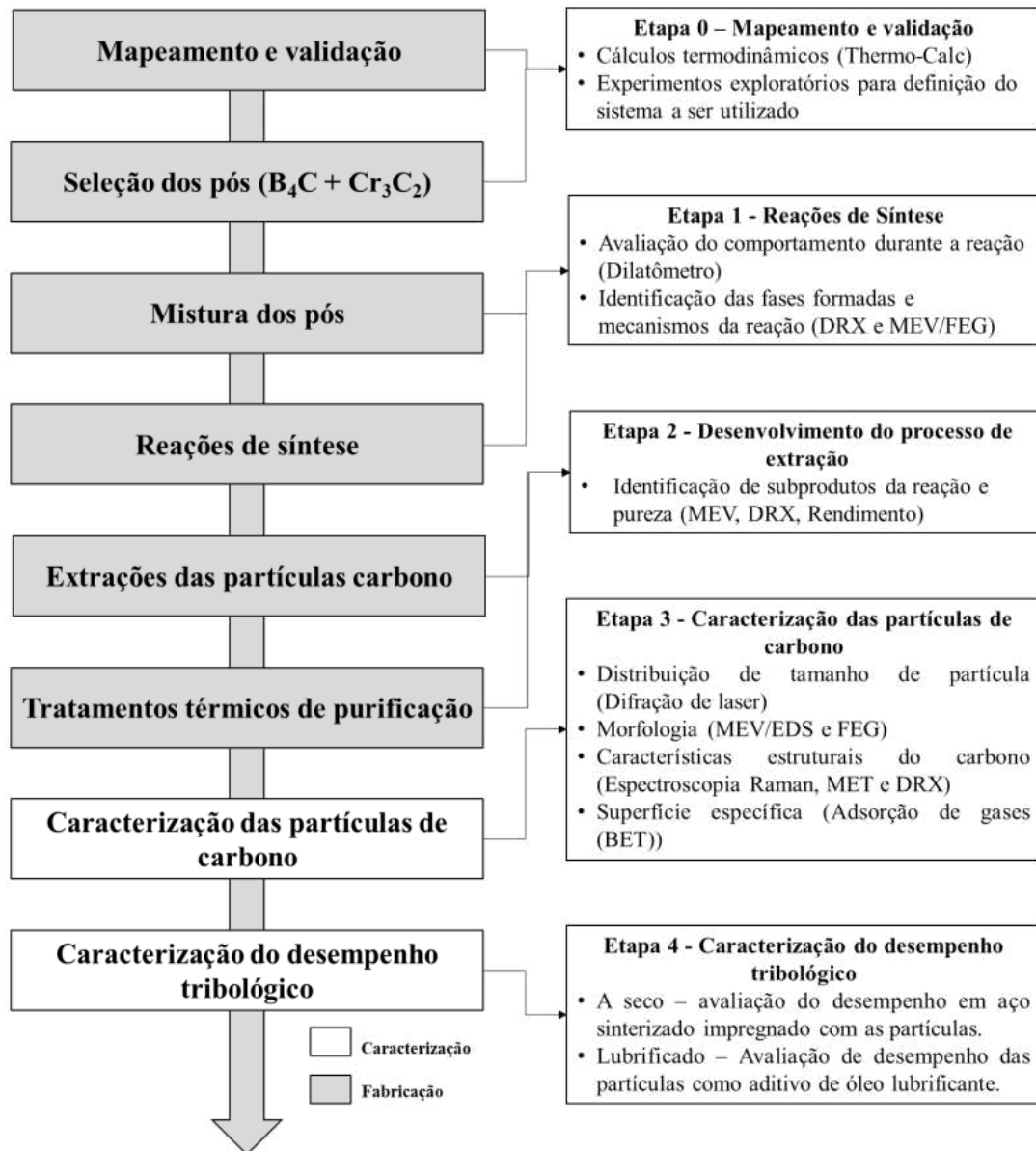
Fonte: Baseado em (THERMO-CALC, 2017).

Esses algoritmos tem a vantagem de exigir menor tempo de processamento, desde que as derivadas, necessárias para o cálculo de μ_i^\emptyset (potencial químico do componente i na fase \emptyset), estejam embutidas na descrição das energias livre das fases. Isso é o que geralmente acontece nos bancos de dados usuais para sistemas de interesse, como metais e ligas, cuja descrição é baseada em expansões polinomiais do calor específico à pressão constante (C_p).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 13 apresenta as técnicas de fabricação e caracterização utilizadas neste trabalho.

Figura 13 – Fluxograma esquemático das técnicas de fabricação e caracterização das amostras juntamente com as principais etapas do trabalho.



Fonte: próprio autor.

4.1 Cálculo de diagrama de fases

O software Thermo-Calc® foi utilizado para calcular um diagrama de fases pseudo-binário do sistema $B_4C-Cr_3C_2$. Os cálculos foram utilizados para prever o comportamento desses materiais no equilíbrio termodinâmico definir a composição e os parâmetros de processo utilizados neste trabalho. As simulações foram realizadas com o Thermo-Calc® versão 2015b para Windows, com utilização da base de dados SSOL5 (soluções sólidas).

A sequência abaixo apresenta as etapas para se realizar cálculos de equilíbrio termodinâmico no Thermo-Calc®:

1. Selecionar a base de dados;
2. Definir o sistema (elementos químicos);
3. Definir equilíbrio (composição química, temperatura, pressão volume, tamanho do sistema, etc);
4. Realizar os cálculos;
5. Apresentar os resultados (na forma de gráficos ou tabelas).

4.2 Matérias primas

Para a realização dos processos de síntese, foram utilizados os pós de carvão de cromo e de boro apresentados na Tabela 1

Tabela 1 – Matérias primas utilizadas

Material	Fornecedor	Designação comercial	Tamanho de partícula
Cr_3C_2	H. C. Starck	CR3C2 160	$D_{90} = 1,6 \mu m$ $D_{50} = 1,4 \mu m$
B_4C	H. C. Starck	Grade HD 07	$D_{90} = 3,7 \mu m$ $D_{50} = 1,5 \mu m$
B_4C (utilizado apenas para validação)	ESK Ceramics	F400	$D_{90} = 32 \mu m$ $D_{50} = 20 \mu m$

Fonte: Informações fornecidas pelos fabricantes.

As composições químicas dos pós utilizados estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química das matérias primas (% em massa).

	B	Cr	C	N	O	Fe	Si	Al
B₄C	Balanço	<0,2%	21,8-22,1%	<0,2%	<0,7%	<0,1%	<0,15%	<0,05%
Cr₃C₂	-	Balanço	13,2-13,3%	<0,1%	<1%	<0,1%	<0,02%	-

Fonte: Informações fornecidas pelos fabricantes

A Tabela 3 apresenta alguns materiais gráfiticos comerciais e desenvolvidos no LabMat que foram utilizados como referência em diferentes etapas para comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 3 – Materiais utilizados como referência.

Material	Fornecedor	Designação comercial	Tamanho de partícula
Grafite 3D mineral	Nacional do Grafite	Micrograph 99501UJ	D ₉₀ = 2,07 μm D ₅₀ = 1,1 μm
Grafite 2D Derivado de Fe-SiC	Desenvolvido no LabMat	-	D ₉₀ = 5 μm D ₅₀ = 3,09 μm
Grafeno multicamadas funcionalizado com NH₃	Graphene Supermarket	(NH ₃) HDPlas	(l x h) l = 0,5 a 5 μm h < 16 nm D ₅₀ = 1,2 μm

Fonte: Próprio autor, (DIAS, 2019) e Informações fornecidas pelos fabricantes.

4.3 Caracterização dos pós

4.3.1 Distribuição de tamanho de partículas

As análises de tamanho de partículas foram realizadas no equipamento Cilas 1190 L. Esta caracterização compreende a técnica de difração a laser, com base na teoria de Fraunhofer e MIE. O sistema óptico do analisador é composto por 3 fontes de laser e uma câmera CCD. A faixa de tamanho de partícula que pode ser analisada varia de 0,04 a 2500 μm, e sua metodologia compreende que as partículas finas são medidas

pela aquisição do padrão de difração, dado pela amostra, e as partículas grosseiras são medidas por Transformada Rápida de Fourier através de um DSP (Digital Signal Processor) integrado a câmera.

4.3.2 Morfologia

Para análise da morfologia foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TESCAN VEGA3 LMU para visualização da morfologia e tamanho de partícula dos pós utilizados neste trabalho. Imagens dos pós foram adquiridas através de MEV em modo SE (Elétrons Secundários).

4.4 Processamento

4.4.1 Preparação das misturas

Para as misturas foi utilizado um misturador tubular de aço inoxidável em forma de Y, com eixo de rotação passando pela união dos segmentos. A mistura foi feita com esferas de aço na relação de massa de esferas e massa de materiais (BPR) de 1:1. O tempo de mistura foi de 45 minutos e a rotação aproximada de 35 RPM.

A composição da mistura de pós que está sendo utilizada neste trabalho contém 23,5 % de B4C e 76,5 % de Cr3C2, em massa. O motivo da seleção desta composição está descrito na Etapa 1 dos resultados deste trabalho.

4.4.2 Moldagem das amostras

Foram utilizadas duas formas de promover a moldagem das amostras para a reação de síntese: com ou sem a compactação dos pós.

Para o primeiro caso, utilizadas para a análise em dilatômetro, a mistura dos pós foi compactada utilizando a compactação uniaxial à frio (temperatura ambiente) em matriz flutuante em uma prensa manual (Skay) com pressão de compactação de 500 MPa. Resultado em amostras cilíndricas com 10mm de diâmetro e aproximadamente 5mm de altura.

Para as reações de síntese no forno, a mistura dos pós foi simplesmente vazada em navículas de alumina (Al_2O_3), recipientes de material inerte que são levados ao forno para promover a reação. As amostras foram reagidas dessa forma para facilitar a desagregação das

partículas após a reação.

4.4.3 Reações de síntese

4.4.3.1 Ensaio em dilatômetro

Para a identificação da janela de processo, foram realizados ensaios no dilatômetro Netzsch DIL 402C com módulo informatizado acoplado, registrando a variação dimensional em função da temperatura e do tempo.

Para realização desse ensaio no dilatômetro foram utilizadas amostras cilíndricas com dimensões de 10 x 5 mm (diâmetro e comprimento) produzida por compactação uniaxial da mistura de pós. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min até as temperaturas de reação. Foi utilizado 1h de patamar isotérmico e foram avaliadas 5 diferentes temperaturas de reação: 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500 °C. A atmosfera utilizada foi uma mistura de gás contendo 5% de hidrogênio e 95% de argônio.

4.4.3.2 Reação de síntese

As reações de síntese das partículas de carbono foram realizadas em fornos tubulares com aquecimento resistivo. Nesse caso, a mistura dos pós foi vazada em uma navícula de alumina e levada ao forno para promover a reação. As reações foram realizadas em atmosfera controlada (95% Ar – 5% H₂) com as condições apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições das reações de síntese.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento ou tempo de patamar
T _{ambiente} a T _{reação}	10°C/minuto
T _{reação}	60 minutos
Resfriamento	-

Fonte: Próprio autor.

Foram avaliadas 6 temperaturas diferentes de reação: 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500 °C.

4.4.4 Extração das partículas de carbono

As extrações químicas para obtenção das partículas de carbono foram realizadas através de um ataque químico com ácido clorídrico 37% (HCl).

Foram utilizados 20ml de ácido para cada grama de material reagido.

Os ataques químicos foram realizados em um balão volumétrico no qual a mistura de ácido e material é mantido em agitação por agitador magnético por 24h para que todos os subprodutos sejam dissolvidos pelo ácido, resultando apenas o material desejado. Após o ataque, a solução é filtrada para remoção do ácido.

Após essa primeira filtragem, o material resultante é suspenso em 1 litro de água destilada e submetido à agitação mecânica por 30 minutos para que todos os materiais solúveis em água sejam dissolvidos e separados das partículas de carbono na próxima filtragem. Esse processo foi denominado neutralização e é repetido até que o pH da suspensão esteja neutro (pH ~ 7).

Após a neutralização, ainda é necessário realizar um tratamento térmico para remoção de parte do ácido e dos sais que ainda ficam retidos no interior partículas e que não são removidos durante a etapa de neutralização. Esse tratamento térmico é realizado em forno tubular, em atmosfera controlada (95% Ar – 5% H₂), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, patamar em 1000 °C por 1h e seguida do resfriamento no interior do forno.

Mais detalhes sobre a otimização desse processo de obtenção das partículas de carbono está descrito na Etapa 2 dos resultados deste trabalho.

4.5 Caracterização dos materiais resultantes

Neste tópico serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais após os tratamentos de síntese com o objetivo de se identificar as fases formadas e os mecanismos de reação. Também serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização da estrutura e das propriedades dos carbonos obtidos.

4.5.1 Difração de raios-X

A caracterização das fases formadas após a reação e a posterior caracterização estrutural do carbono foi realizada com utilização do difratômetro STOE STADI MP com anodo de cobre, radiação $k\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$).

Os parâmetros de leitura utilizados para o material reagido e para o material após a extração química foram: tamanho do passo angular de $0,09^\circ$ e tempo de passo igual a 7 segundos e ângulos entre 10 e 100° (2θ). Em seguida, foram realizadas novas leituras para a caracterização do carbono na região específica entre 20 e 30° , com passo de $0,03^\circ$ e tempo de passo igual a 6 segundos

A análise de fases foi realizada com o auxílio do programa computacional Philips - PC Identify 2.1 e do banco de dados ICDD PDF-2 2001. Já para a quantificação de fases, foi feito um refinamento Rietveld dos padrões com o uso do software MAUD.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para observação dos materiais após a reação de síntese e após a extração química foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TESCAN VEGA3 LMU. Nesse microscópio espera-se obter imagens com magnificação entre 25 e 50.000x.

Para melhor visualização da morfologia das partículas de carbono, foi utilizado também o microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG) modelo JEOL JSM-6701F, no qual espera-se obter imagens com magnificação de até 150.000x caso necessário.

Imagens dos materiais foram adquiridas em modo SE (Elétrons Secundários) e BSE (elétrons retroespalhados).

4.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises nanoestruturais das partículas de carbono foram realizadas com os microscópios eletrônicos de transmissão JEOL JEM 1011, voltagem de aceleração máxima 100 kV e JEOL JEM 2100, voltagem de aceleração máxima 200 kV.

Para a interpretação dos padrões de difrações de elétrons foi utilizado o software Digital Micrograph versão 3.6.1 para calcular as medidas das distâncias interplanares.

4.5.4 Distribuição de tamanho de partículas

A medição do tamanho das partículas após a extração química foi também realizada no equipamento Cilas 1190 L, com utilização da mesma metodologia já utilizada para as matérias primas.

4.5.5 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas nas partículas de carbono após a sua extração química. Foi utilizado o espectrômetro confocal Raman Renishaw 2000, com laser de Argônio com comprimento de onda de 514,5 nm. Os espectros foram obtidos com deslocamento Raman entre 500 e 3000 cm^{-1} , foram realizadas 5 medidas por amostra.

4.5.6 Análise da área de superfície específica

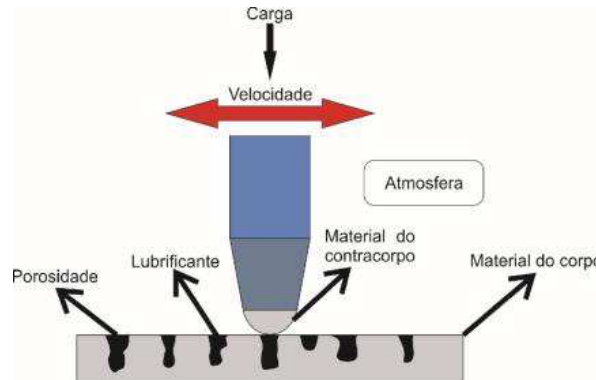
Realizou-se também a medição da superfície específica das partículas de carbono após a síntese. Para isso, foi utilizado o método de adsorção gasosa com nitrogênio no equipamento Quantachrome Nova 1200e. O modelo de BET (Brunauer, Emmet, Teller) foi utilizado para estimar a superfície específica dos materiais.

4.5.7 Avaliação do desempenho tribológico

4.5.7.1 Avaliação do desempenho tribológico a seco

Para avaliar o desempenho tribológico a seco desses materiais, a forma que utilizada para levar as partículas de carbono ao contato tribológico foi a impregnação da porosidade aberta de um aço sinterizado (Astalloy CrL + 0,6% C sinterizado em 1100 °C por 1 h). Dessa forma, o substrato é padronizado e a única variável do processo são as diferentes partículas de carbono que estão presentes na porosidade aberta do material (Figura 14). Esse processo foi desenvolvido no trabalho de ARAYA (2020) e utilizado para avaliar os materiais desenvolvidos neste trabalho. O aço sinterizado possui dureza de 158 ± 18 Vickers, 19,3 % de porosidade (em volume) e $30,8 \pm 12,4$ μm de tamanho médio de poro.

Figura 14 – Resumo das principais variáveis envolvidas no ensaio tribológico

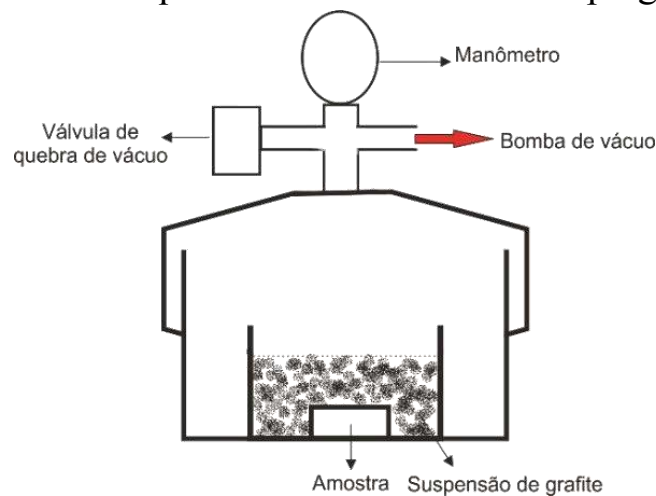


Fonte: (ARAYA, 2020).

Para a realização do preenchimento dos poros com as partículas, foi escolhida a rota de impregnação a vácuo. O sistema de impregnação a vácuo consiste em uma câmara hermética conectada a uma bomba de vácuo. Dentro dessa câmara é colocado um béquer contendo a suspensão de acetona e as partículas junto com as amostras de aço sinterizado que se deseja impregnar (Figura 15).

A acetona atua como um veículo volátil, permitindo a impregnação dos poros do material e sua fácil secagem. Após a evaporação é formada uma camada de partículas no interior dos poros da amostra. Foram realizados 16 ciclos de impregnação para depósito de novas camadas de grafite até que os poros estivessem totalmente preenchidos.

Figura 15 – Desenho esquemático do sistema de impregnação a vácuo.



Fonte: (ARAYA, 2020).

Foram utilizadas amostras de aço impregnações com as partículas derivadas das reações entre os carbetos de cromo e de boro sintetizadas nas diferentes temperaturas. O desempenho dessas partículas foi comparado com o de amostras de aço impregnadas com as partículas de grafite 3D apresentadas na Tabela 3.

Os ensaios tribológicos foram realizados em um Tribômetro UMT Multi-Specimen Test System (CETR - Center For Tribology INC) com configuração esfera sobre plano. Para avaliar o efeito do lubrificante impregnado nas propriedades tribológicas dos materiais porosos, foram realizados primeiramente ensaios de durabilidade, segundo o método desenvolvido por (DE MELLO; BINDER, 2006). Nos ensaios de durabilidade foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Contra corpo: esfera de aço AISI 52100, diâmetro 10 mm;
- Carga de 7N com incrementos de 7 N a cada 10 min de ensaio;
- Frequência de 2 Hz com amplitude de 10 mm, ensaio recíproco;
- Temperatura e umidade: ambientes; Atmosfera: ar

A durabilidade é calculada pelo o valor de carga multiplicado pela distância percorrida para o momento no qual o coeficiente de atrito do sistema ultrapassa o valor de 0,2. Foram realizados 6 ensaios por condição.

Na segunda etapa, foram realizados ensaios de desgaste com carga constante para determinar a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito resultantes com as diferentes partículas de carbono. O número de pistas, a carga e a duração dos ensaios de desgaste foram definidos com base nos resultados obtidos nos ensaios de durabilidade. Também foram realizados 6 ensaios por condições, os parâmetros foram os seguintes:

- Contra corpo: esfera de aço AISI 52100, diâmetro 10 mm;
- Carga: 14N;
- Tempo de ensaio: 1h.
- Frequência de 2 Hz com amplitude de 10 mm, ensaio recíproco;
- Temperatura e umidade: ambientes; Atmosfera: ar

Os parâmetros que foram medidos e monitorados ao longo dos testes foram o coeficiente de atrito e o potencial elétrico de contato (para indicar se há a presença de compostos triboquímicos isolantes no contato). Após os ensaios de desgaste foi determinada a taxa de desgaste do corpo e contracorpo utilizando um interferômetro óptico de luz branca tridimensional marca Zygo modelo Newview 7300. Os dados obtidos foram analisados através do software Mountainsmap 3.0.

4.5.7.2 Avaliação preliminar do desempenho tribológico em óleo lubrificante

Foi avaliada também a possibilidade de se aplicar as partículas de carbono como aditivo de óleo lubrificante.

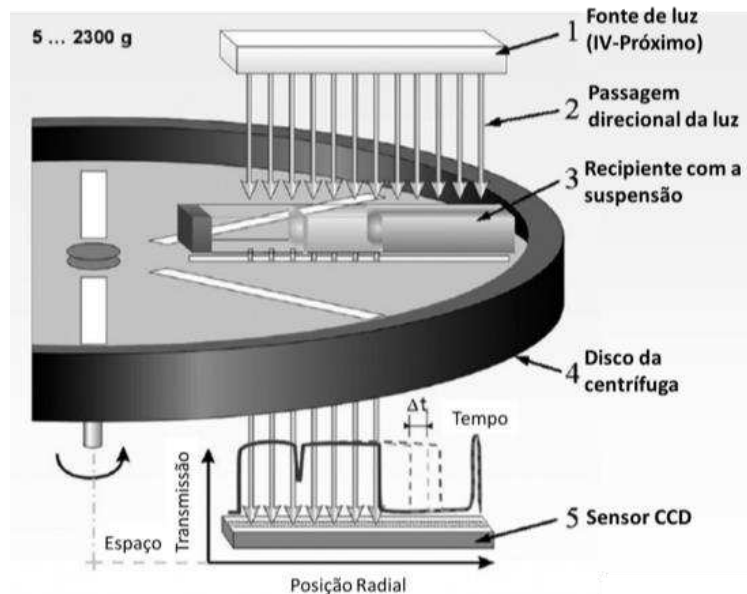
Foram preparadas dispersões contendo as partículas de carbono em óleo POE de baixa viscosidade sem aditivos (Lubrizol RL5H). A preparação das suspensões foi feita em 3 etapas:

- 1) Adição de 0,05% em massa de partículas em 25 ml de óleo POE em um becker de 50 ml;
- 2) Agitação por meio de um agitador magnético por 2 min a 600 rpm;
- 3) Sonicação utilizando um ultrassom de alta potência Qsonica, modelo Q700 por 1,5 min a uma potência de 280 W (3 sonicações de 30 s e repouso por 1 min entre cada sonicação).

Primeiramente foi utilizado um método simples para determinar a estabilidade de uma dispersão coloidal via análise fotográfica digital. Com esse procedimento é possível verificar a sedimentação da suspensão ao longo do tempo. Para isso foram tiradas fotos das amostras de óleo contendo os aditivos imediatamente após o processo de sonicação e ao longo de 30 dias.

Além disso, uma centrífuga analítica (LUMiSizer®, L.U.M. GmbH, Berlin – Alemanha) foi utilizada para avaliação quantitativa da estabilidade das suspensões. Através dessa técnica é possível avaliar como varia a transmissão de luz através de toda a extensão da amostra simultaneamente, conforme representado na Figura 16.

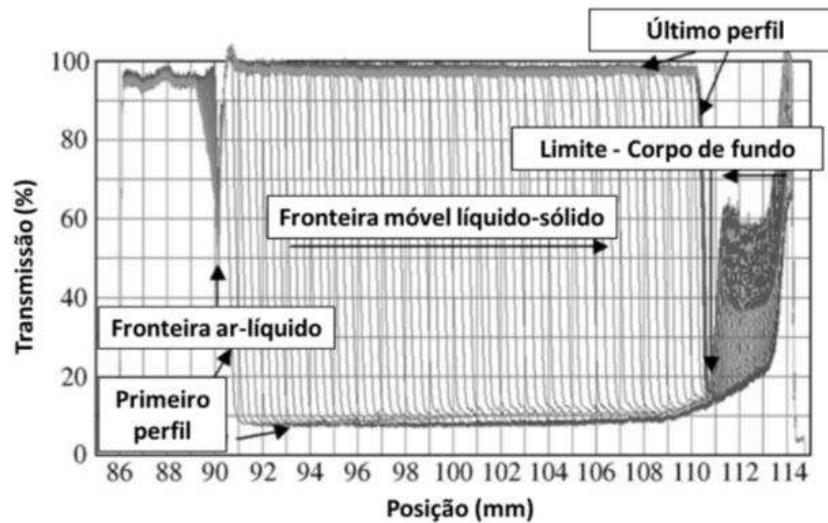
Figura 16 - Representação esquemática da medição utilizando o equipamento LumiSizer.



Fonte: Adaptado de (DETLOFF; SOBISCH; LERCHE, 2007)

Os perfis de transmissão de toda a amostra são avaliados ao longo do ensaio e comparados entre intervalos fixos de tempo, conforme apresentado na Figura 17. A análise destes perfis sucessivos ao longo do tempo permite avaliar o comportamento de separação de fluidos e da sedimentação das partículas com a gravidade de forma acelerada pela ação da centrífuga. No perfil de exemplo da Figura 17, há uma diferença considerável na transmissão de luz entre o primeiro perfil, praticamente sem transmissão de luz na fase líquida, e o último perfil, com praticamente toda a fase líquida com alta transmissão de luz e apenas um corpo de fundo onde as partículas se encontram sedimentadas. Já os perfis intermediários coletados entre intervalos fixos de tempo mostram a velocidade com que o processo ocorreu ao longo do ensaio.

Figura 17 - Exemplo de análise com a centrífuga analítica para estabilidade de suspensões.



Fonte: Adaptado de (DETLOFF; SOBISCH; LERCHE, 2007).

Esta análise é bastante útil para demonstrar a estabilidade das suspensões após o processo de sonicação e o tempo de prateleira (shelf life), fator importante para esta aplicação, pois deseja-se que a suspensão seja o mais estável possível. Desta forma, em um ensaio com 4 horas de duração, foi possível simular a sedimentação das partículas equivalente à um período de 1 ano submetidas à ação da gravidade normal.

Tabela 5. Parâmetros de ensaio utilizados para análise em centrífuga analítica.

Tempo simulado	Rotação	Intervalo entre perfis	Número de perfis
1 ano	3000 RPM	60s	255

Fonte: Próprio autor.

Após avaliação das suspensões, foram realizados ensaios tribológicos de deslizamento alternado utilizando as seguintes condições:

- Contra corpo: esfera de aço AISI 52100 (800 Vickers), diâmetro 3 mm;
- Plano: Aço AISI 52100 (800 Vickers)
- Carga: 400N;

50 | Procedimento Experimental

- Tempo de ensaio: 1h.
- Frequência de 3 Hz com amplitude de 10 mm, ensaio recíproco;
- Temperatura e umidade: ambientes; Atmosfera: ar

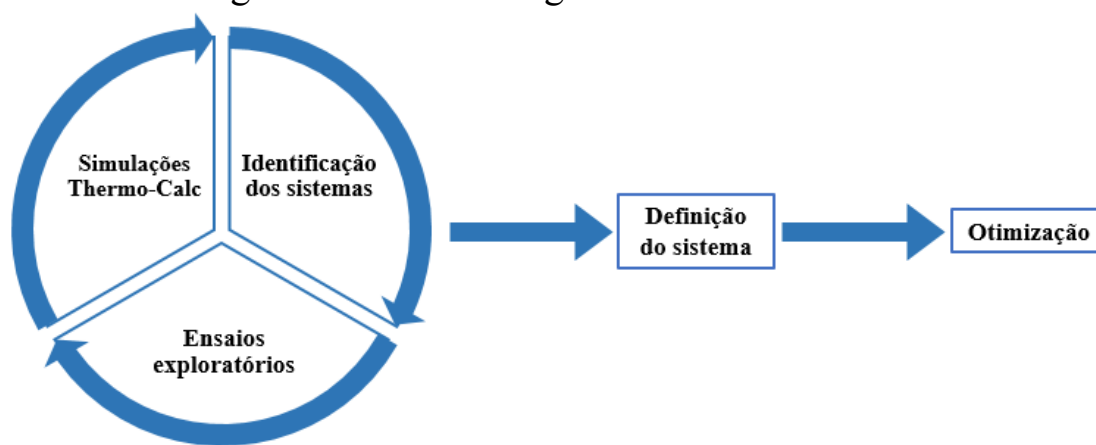
Essas condições foram definidas com base em ensaios preliminares. Foram monitorados novamente o coeficiente de atrito e o potencial elétrico de contato. E, após os ensaios, foi determinada a taxa de desgaste do corpo e do contra-corpo utilizando a mesma metodologia dos ensaios a seco.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ETAPA 0 – Mapeamento

A metodologia que foi aplicada neste trabalho visou a utilização do software de simulação termodinâmica Thermo-Calc como uma ferramenta para acelerar e otimizar o desenvolvimento. Essa metodologia foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, utilizou-se o software para a identificação de possíveis sistemas e parâmetros de processo ideais. A partir dessa identificação, são selecionados alguns sistemas de acordo com a disponibilidade de matéria prima e são realizados ensaios exploratórios para confirmar se neles ocorre a reação desejada. Após algumas interações, é possível identificar os sistemas de maior potencial que passam para a segunda etapa de desenvolvimento, na qual foram realizadas as otimizações dos parâmetros de processo para se atingir os objetivos desejados. Um esquema dessa metodologia está apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Metodologia de desenvolvimento



Fonte: Próprio autor.

Na primeira etapa dessa metodologia foi possível avaliar dezenas de possíveis reações de dissociação de carbetos precursores no estado sólido, das quais seriam possíveis a obtenção de fases de carbono. Alguns exemplos de possíveis reações estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Exemplos de reações de dissociação de carbetos precursores das quais é possível se obter fases de carbono puro. Baseadas em cálculos termodinâmicos realizados no Thermo-Calc.

Reação	Rendimento teórico de C (massa)
$\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{B}_4\text{C} = \text{Cr}_3\text{B}_4 + 3\text{C}_{\text{grafite}}$	15,30%
$21\text{SiC} + 5\text{Mn}_7\text{C}_3 = 7\text{Mn}_5\text{Si}_3 + 36\text{C}_{\text{grafite}}$	14,68%
$\text{SiC} + \text{Fe}_3\text{C} = \text{Fe}_3\text{Si}_{(\text{s.s.})} + 2\text{C}_{\text{grafite}}$	10,93%
$4\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{B}_4\text{C} = 12\text{FeB} + 7\text{C}_{\text{grafite}}$	9,50%
$3,15\text{Fe} + \text{SiC} = \text{Fe}_{3,15}\text{Si}_{(\text{s.s.})} + \text{C}_{\text{grafite}}$	5,56%

Fonte: Próprio autor.

Dentre essas dezenas de possíveis reações foi selecionado o sistema composto pelo carbetos de cromo (Cr_3C_2) e carbetos de boro (B_4C), em destaque na Tabela 6. Essa reação entre os carbetos resultaria na formação de boreto de cromo (Cr_3B_4) e grafite.

Os motivos para a seleção do sistema $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{B}_4\text{C}$ são os seguintes:

- 1 - Maior rendimento mássico de carbono (como apresentado na Tabela 6);
- 2 - Variabilidade de estruturas do carbono, possibilidade de variar o grau de cristalinidade do material e estudar seu efeito nas propriedades tribológicas.
- 3 - Flexibilidade de parâmetros de processo, possibilidade de promover a reação em temperaturas mais elevadas (até 1500°C) sem formação de fase líquida, o que será mostrado na Etapa 1 deste trabalho.
- 4 - Disponibilidade de matéria prima.

Os itens 2 e 3 serão discutidos com mais detalhes nos resultados das etapas a seguir.

5.2 ETAPA 1 - Reações de síntese

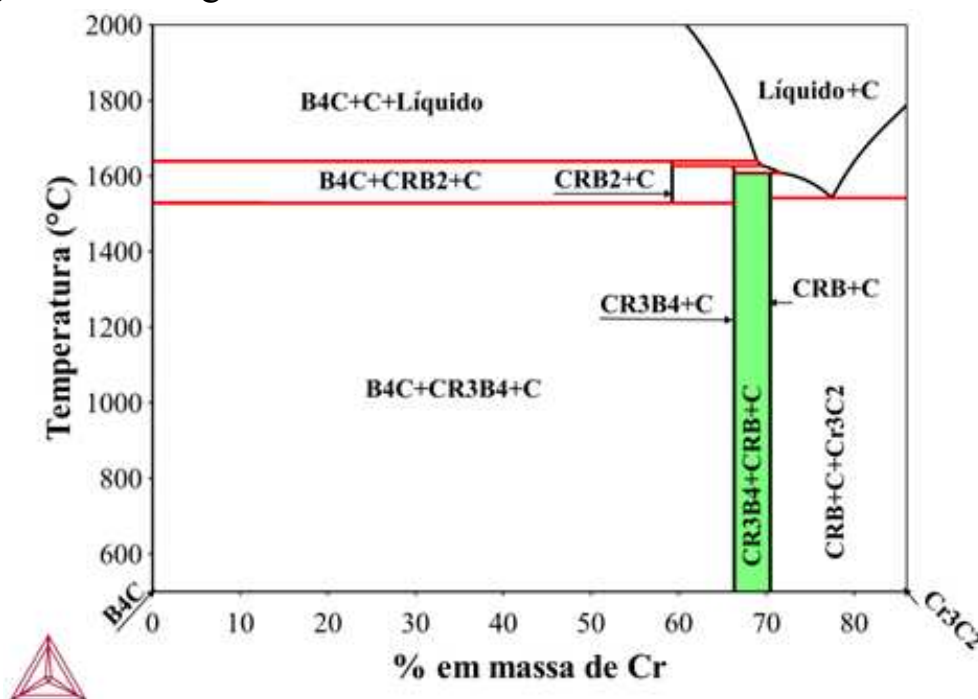
5.2.1 Cálculos termodinâmicos

A Figura 19 apresenta o diagrama de fases pseudo-binário $B_4C-Cr_3C_2$ calculado com o software Thermo-Calc. Nesse diagrama é possível encontrar algumas possibilidades de reações entre os carbetos de boro e de cromo com formação de grafite como:

- 1- $3B_4C + 4Cr_3C_2 = 12CrB + 11C$
- 2- $B_4C + Cr_3C_2 = Cr_3B_4 + 3C$
- 3- $3B_4C + 2Cr_3C_2 = 6CrB_2 + 9C$

Essas reações são favorecidas pois os boretos apresentam variações da energia livre de Gibbs de formação mais negativas do que as dos carbetos, como pode ser visto no diagrama de Ellingham calculado da Figura 20. O que torna as reações entre os carbetos favoráveis termodinamicamente.

Figura 19 – Diagrama de fases calculado $B_4C-Cr_3C_2$.

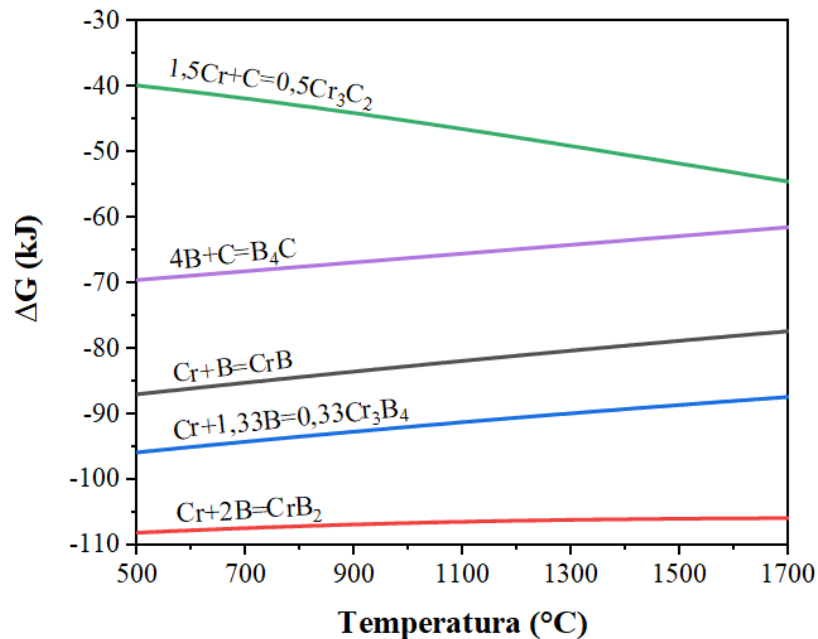


Fonte: Próprio Autor.

A reação entre os carbetos de cromo e boro com formação do boreto de cromo Cr_3B_4 e C_{grafite} permite obter um rendimento de carbono de aproximadamente 15,3 % em massa. Por esse motivo, a composição da

mistura de pós que foi selecionada neste trabalho contém 23,5 % de B_4C e 76,5 % de Cr_3C_2 , em massa. Essa composição apresenta teor de carbetos de boro um pouco inferior ao da reação estequiométrica. Dessa forma a composição final fica dentro da região destacada em verde na Figura 19. Isso foi feito para reduzir o risco de não ocorrer a reação completa entre os materiais devido a erros na pesagem e na homogeneização da mistura.

Figura 20 – Diagrama de Ellingham calculado para os carbeto boro e cromo e para os boretos de cromo.



Fonte: Próprio Autor.

A partir do diagrama de fases, foi definido que a temperatura de 1500 °C seria a temperatura máxima de reação utilizada, pois no diagrama de fases há um ponto eutético em aproximadamente 1575 °C. A formação de fase líquida não era desejada pela possível formação de grafite 3D cristalino nessa condição. Isso ocorre, por exemplo, no ferro fundido nodular, onde grafite 3D se precipita na fase líquida possivelmente devido a maior mobilidade atômica nessa fase. Já no grafite derivado de Fe-SiC, a obtenção do grafite em fase sólida, de menor mobilidade, pode também ser um dos motivos para a obtenção de grafite turbostrático. Como havia interesse na obtenção de grafite 2D turbostrático, foram utilizadas apenas temperaturas inferiores à do ponto eutético.

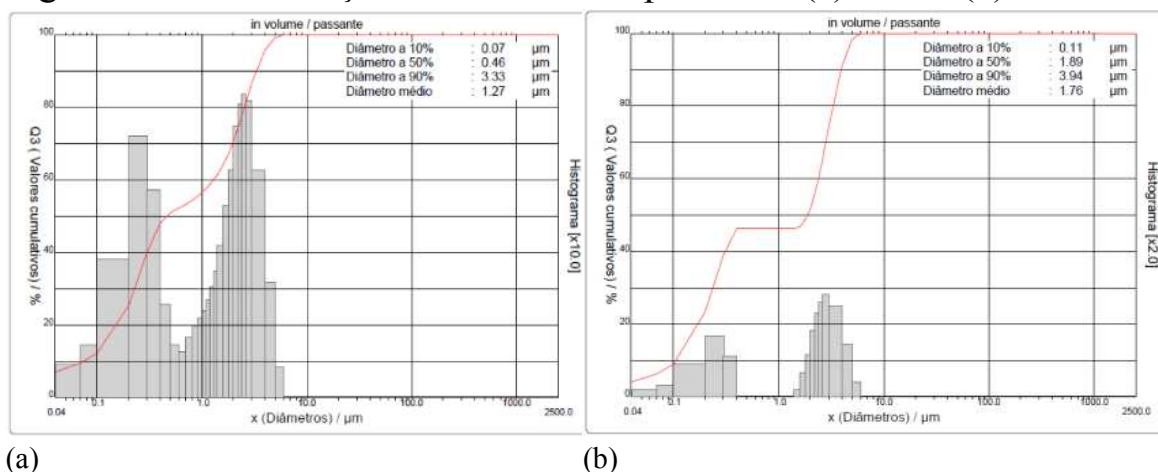
5.2.2 Caracterização das matérias primas

5.2.2.1 Distribuição de tamanho de partícula

A Figura 21 apresenta a distribuição de tamanho de partículas medidas para os pós utilizados. As medidas demonstraram que ambos os pós apresentam uma distribuição de tamanho de partícula bimodal. Para o pó de B_4C (Figura 21a), a distribuição apresenta uma primeira moda em $\sim 0,3 \mu m$ e a segunda em $\sim 2,6 \mu m$. Já para o pó de Cr_3C_2 (Figura 21b), a distribuição apresenta uma moda em $\sim 0,2 \mu m$ e outra em $\sim 2,8 \mu m$.

Os valores de tamanho de partícula D_{50} e D_{90} diferem ligeiramente do que foi informado pelos fabricantes para ambos os pós. Isso provavelmente está relacionado a variações que ocorrem durante a medição, como variações no próprio método e a possível formação de aglomerados.

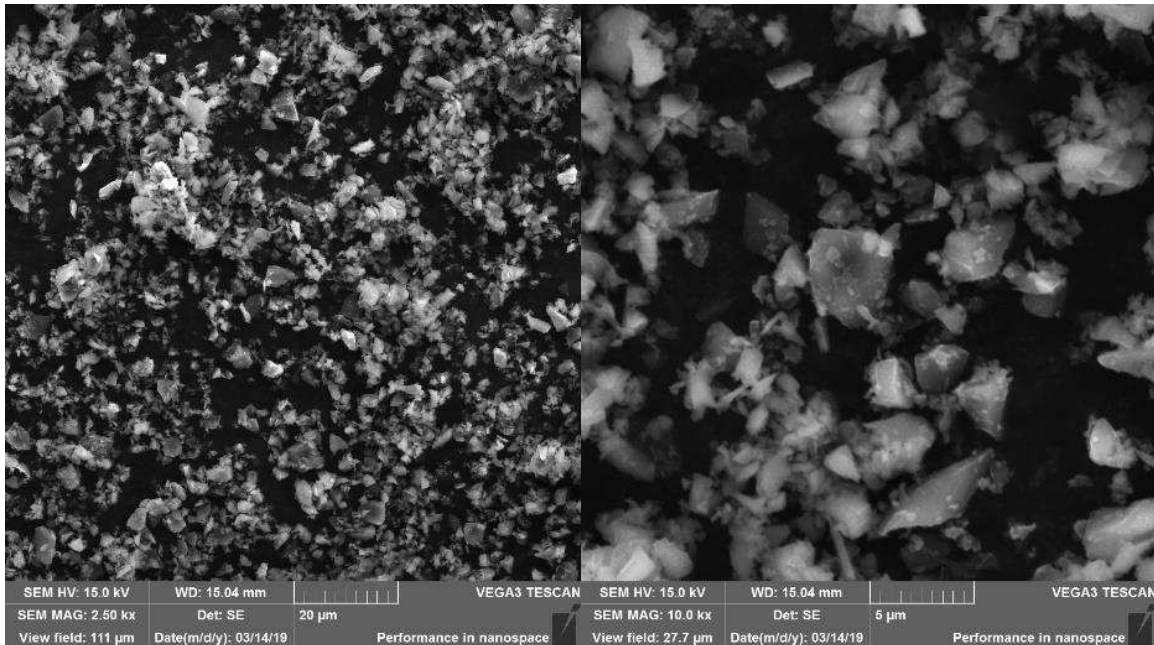
Figura 21 – Distribuição de tamanho de partícula. (a) B_4C e (b) Cr_3C_2 .



Fonte: Próprio autor.

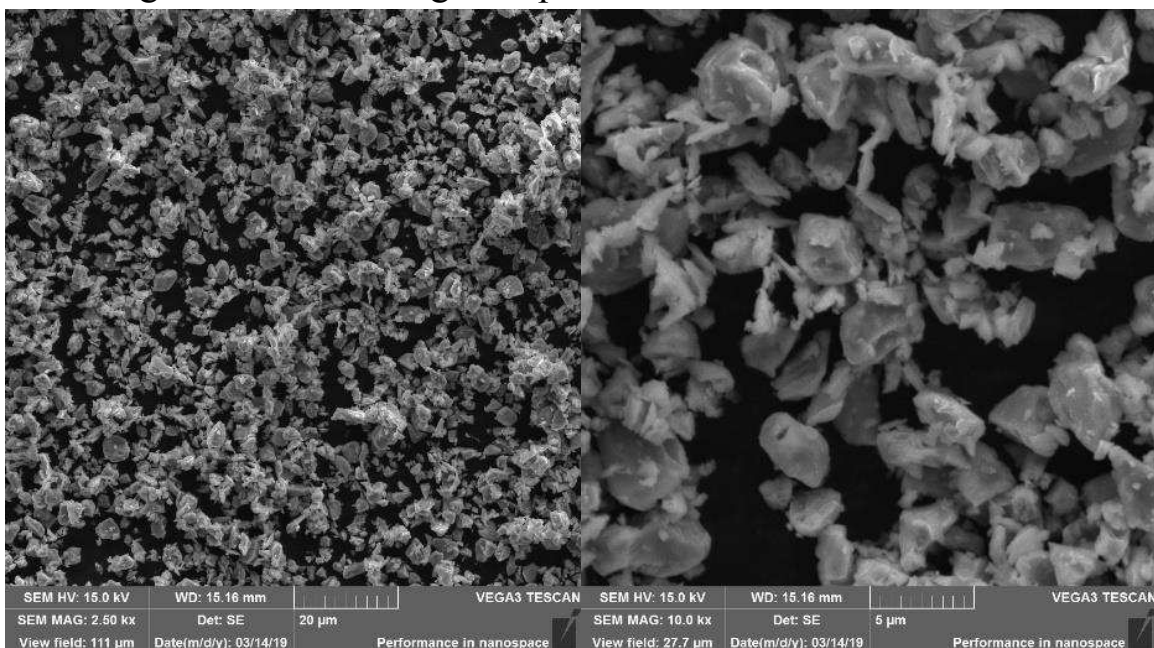
5.2.2.2 Morfologia

A Figura 21 apresenta as partículas de B_4C observadas no MEV. Visualmente as partículas apresentam uma distribuição de tamanho de partículas mais ampla, apresentando partículas com tamanho menor que $1 \mu m$ e partículas maiores que $3 \mu m$, o que condiz com a medição realizada. Além disso, este pó apresenta formato irregular, típico de partículas cerâmicas produzidas por moagem.

Figura 22 – Morfologia do pó de B_4C observado no MEV.

Fonte: Próprio autor

Já as partículas de Cr_3C_2 apresentam visualmente uma distribuição de tamanho mais homogênea, porém com maior tamanho de partícula do que as partículas de B_4C (Figura 23). Elas apresentam um formato mais regular e também apresentam partículas menores que $1\ \mu\text{m}$ e partículas com tamanho maior que $3\ \mu\text{m}$, o que condiz com as medidas realizadas.

Figura 23 – Morfologia do pó de Cr_3C_2 observado no MEV.

Fonte: Próprio autor

5.2.3 Reações de síntese

5.2.3.1 Variação dimensional em dilatômetro

A Figura 24 apresenta a variação dimensional da reação entre os carbetos de boro e cromo medida no dilatômetro durante aquecimento, patamar e resfriamento. A curva apresenta a variação dimensional para a amostra reagida em 1500 °C com uma 1 hora de patamar, servindo de exemplo para analisar o comportamento da reação durante o ciclo térmico. A amostra apresenta expansão térmica até ~710 °C, a partir dessa temperatura observa-se o início da retração na amostra, que se torna predominante sobre a expansão térmica. Essa retração pode estar relacionada ao início do processo de sinterização entre as partículas dos carbetos, com a formação de pescoços entre as mesmas e com interdifusão dos elementos nesses pontos de contato.

No entanto, a partir de ~765 °C, novamente se observa uma expansão da amostra, que se torna mais intensa a partir de ~880 °C. Acredita-se que essa expansão acentuada indique o início da reação entre os carbetos, indicando a formação de subprodutos e principalmente a formação das fases de carbono no interior do material. Uma que vez que as fases de carbono possuem densidade inferior as dos carbetos (por exemplo, entre 2,09 e 2,23 g/cm³ para o grafite comparado a 2,52 g/cm³ para o B₄C e 6,68 g/cm³ para o Cr₃C₂) e que há aproximadamente 30 % em moles de carbono na composição da amostra, a formação dessas fases de carbono deve promover uma expansão da amostra, conforme visualizado no dilatômetro.

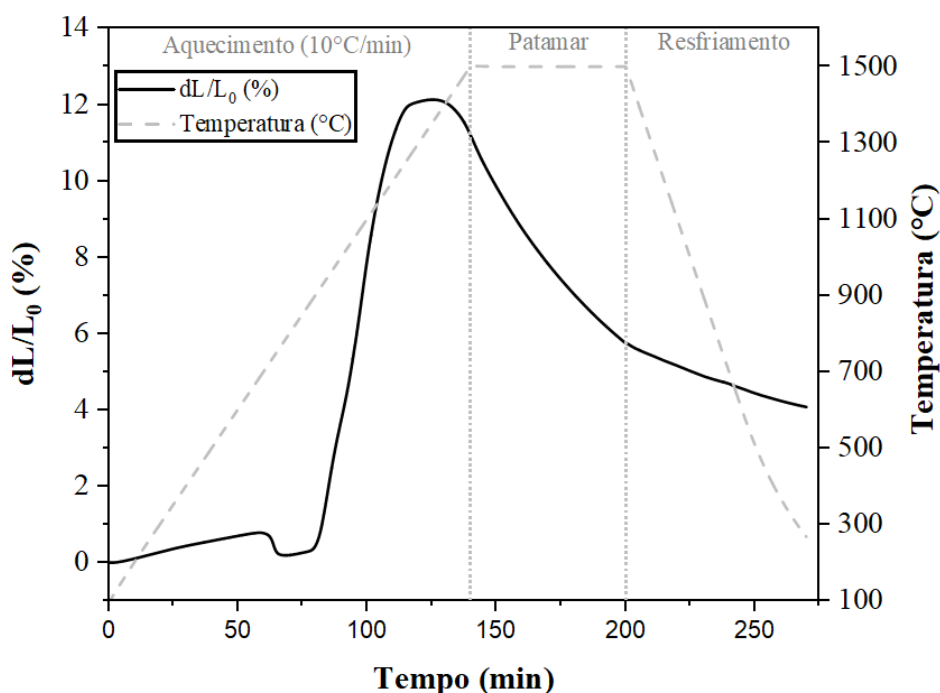
Essa expansão acentuada ocorre até ~1350 °C, a partir dessa temperatura se observa novamente uma retração na amostra, que se estende também ao patamar de temperatura. Acredita-se que essa retração seja causada por diversos fenômenos que podem ocorrer simultaneamente e que teriam como impacto a interrupção da expansão e/ou a retração da amostra, como por exemplo:

- 1- Fim da reação entre as matérias primas, com completa formação dos produtos da reação.
- 2- Densificação do material, com coalescimento das fases formadas e diminuição da porosidade interna do material.
- 3- Cristalização das fases de carbono, como a maior formação da

fase grafite.

Finalmente, durante o resfriamento se observa apenas a retração térmica linear do material. Não é observada nenhuma variação dimensional que indique a ocorrência de alguma transformação no material durante o resfriamento, como mudanças de fase por exemplo. Ou seja, aparentemente todas as reações ocorrem principalmente durante o aquecimento e patamar térmico.

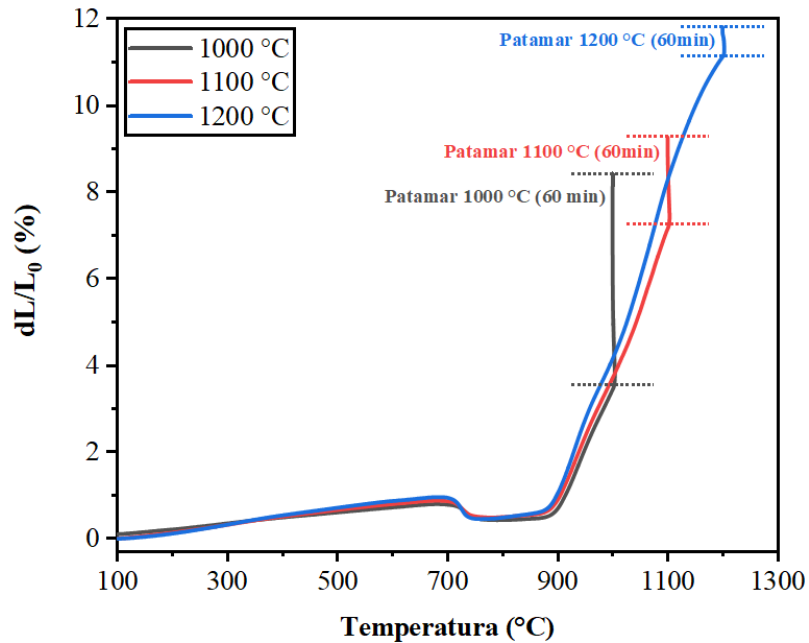
Figura 24 – Variação dimensional durante aquecimento, patamar isotérmico e resfriamento da reação entre os carbetos.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 25 apresenta a variação dimensional para as amostras reagidas em 1000, 1100 e 1200 °C por 1 hora. Todas as curvas apresentam praticamente o mesmo comportamento durante o aquecimento, idêntico ao comportamento discutido para a Figura 24, porém diferenças são observadas no patamar. Para as temperaturas de reação mais baixas, observa-se que ocorre expansão do material durante o patamar térmico. Isso indica que a reação entre os carbetos se mantém durante os patamares. Observa-se também que essa variação dimensional durante o patamar é maior para a amostra reagida em 1000 °C.

Figura 25 - Variação dimensional durante aquecimento e patamar para as amostras reagidas em 1000, 1100 e 1200 °C por 60 minutos.

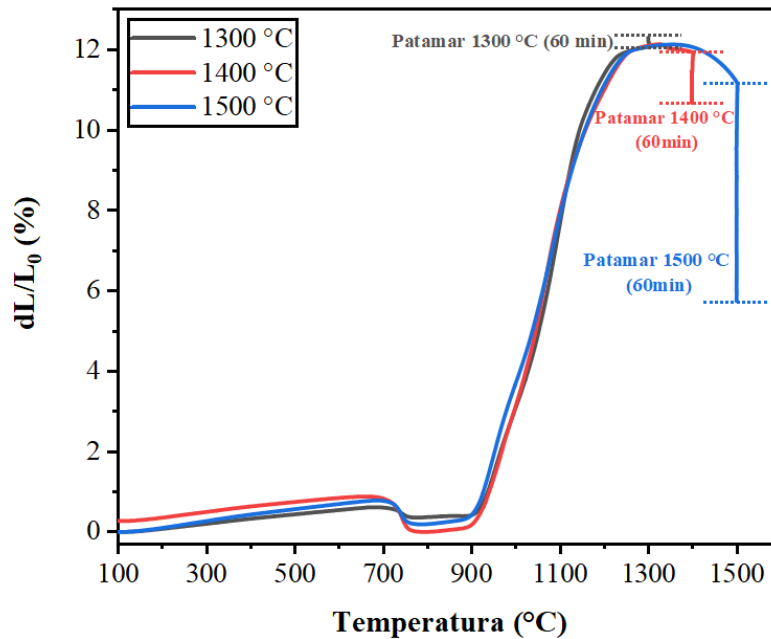


Fonte: Próprio autor.

Para as amostras reagidas nas maiores temperaturas (Figura 26) observar um comportamento distinto. Para a amostra reagida em 1300 °C, ainda se observa uma pequena expansão durante o patamar térmico. Porém para as temperaturas de 1400 e 1500 °C, percebe-se que há retração do material durante o patamar, indicando que a partir dessas temperaturas devem atuar de forma mais efetiva os fenômenos que levam a densificação do material, como a cristalização do carbono e a redução da porosidade do material.

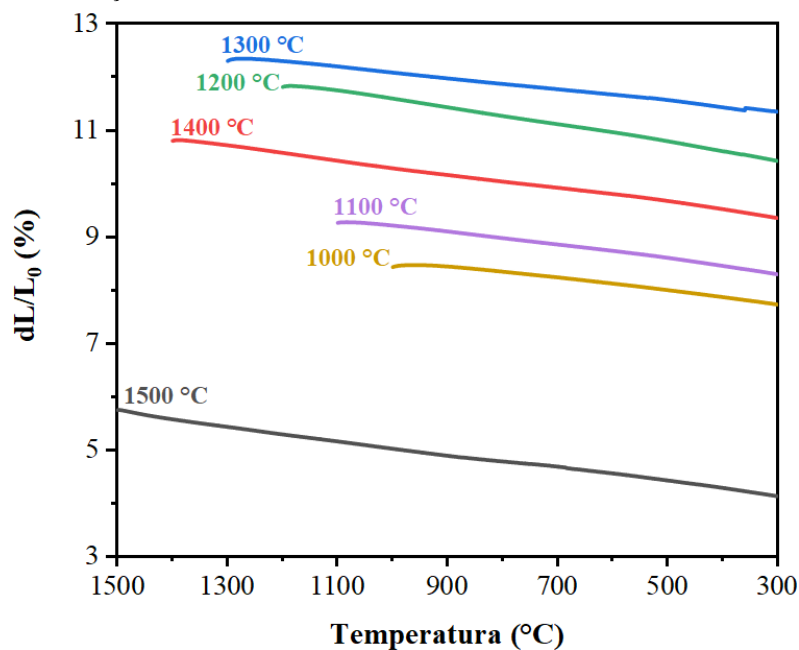
A Figura 27 mostra a variação dimensional durante o resfriamento das amostras. Assim como o observado para a amostra da Figura 24, não é observada nenhuma variação dimensional que indique a ocorrência de transformações no material durante o resfriamento.

Figura 26 – Variação dimensional durante aquecimento e patamar para as amostras reagidas em 1300, 1400 e 1500 °C por 60 minutos.



Fonte: Próprio autor

Figura 27 – Variação dimensional das amostras durante o resfriamento

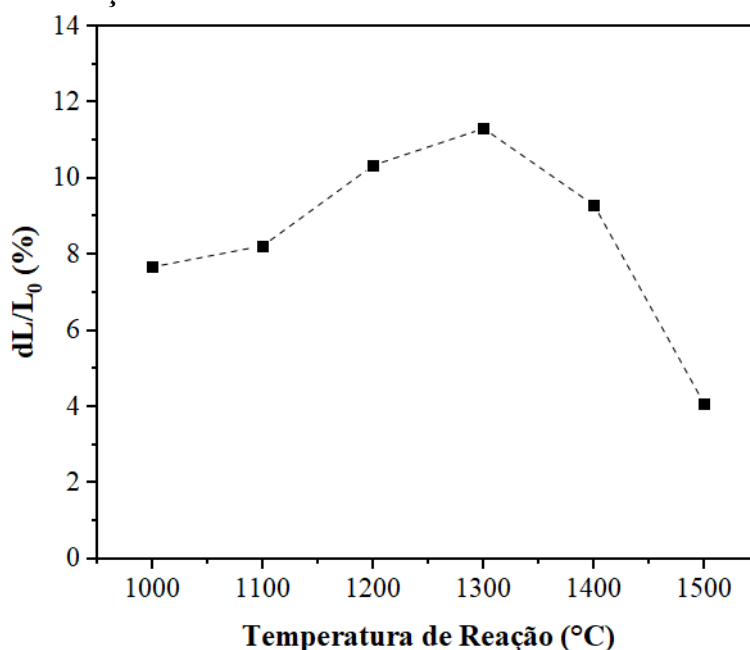


Fonte: Próprio autor.

A variação do comprimento total das amostras em função da temperatura de reação pode ser observada na Figura 28. O resultado mostra que houve expansão das amostras para todas as condições, o que pode indicar a formação de fases de menor densidade nessas amostras.

Para as temperaturas entre 1000 e 1300 °C, há um aumento na expansão total, de até ~11 % para a amostra reagida em 1300 °C e a partir de 1400 °C observa-se uma redução na expansão, sendo que o menor valor obtido foi para a amostra reagida em 1500 °C, com aumento de ~4 % no comprimento.

Figura 28 – Variação total no comprimento da amostra em função da temperatura de reação.



Fonte: Próprio autor.

5.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

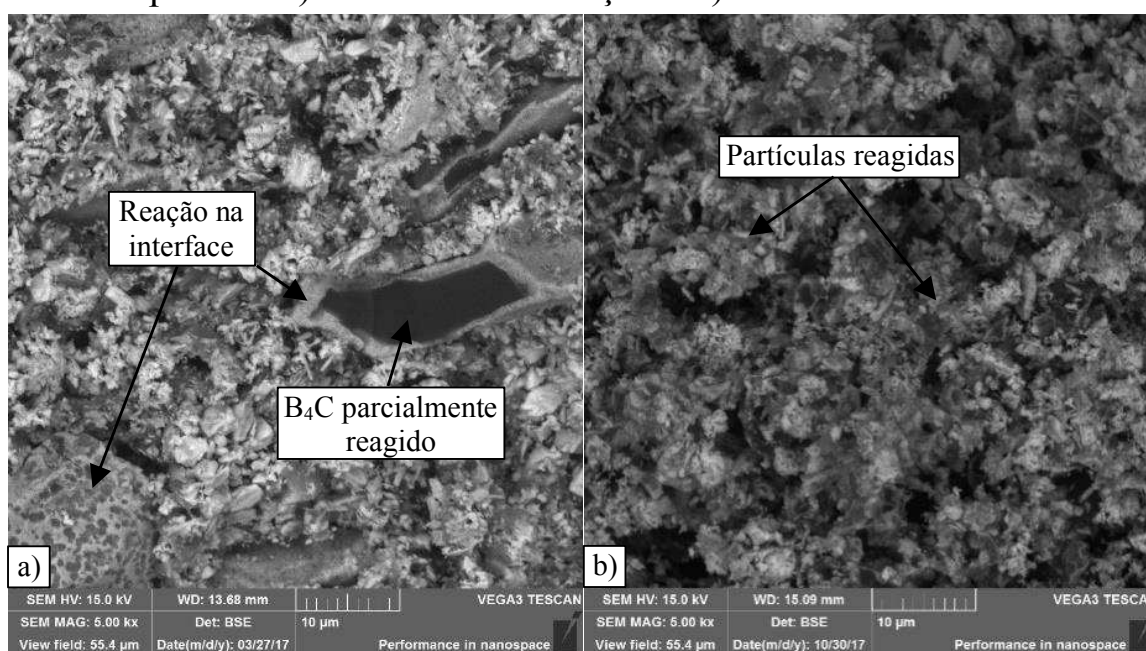
A Figura 29 apresenta as partículas reagidas após a reação de síntese em 1200 °C por 1 h. A imagem compara a reação da mistura com o pó de B₄C com maior tamanho de partícula (validação) com a mistura com o pó de B₄C de menor tamanho de partícula (definitiva), conforme indicado na Tabela 1.

Nas imagens da amostra de validação (Figura 29a) é possível identificar que a reação se inicia nos pontos de contato entre as partículas de B₄C e Cr₃C₂ e avança em direção do interior da partícula. Isso é mais evidente para as partículas de B₄C maiores que estão parcialmente reagidas, conforme indicado pelas setas na imagem.

Já para a mistura com menor tamanho de partícula de B₄C (Figura 29b), a microestrutura após a reação é mais homogênea. Isso indica que

houve maior grau de reação entre os materiais nesse caso, promovido pela maior quantidade de contatos entre partículas, ou seja, maior interface de reação, e pela menor distância que precisa ser percorrida pelos átomos durante a interdifusão dos elementos. Por esse motivo fica praticamente impossível distinguir o que anteriormente eram as partículas de B_4C ou de Cr_3C_2 para esta amostra, mesmo visualizando com o sensor de elétrons retroespalhados (BSE).

Figura 29 – Microestrutura da reação entre os carbetos após reação em 1200 °C por 1 h. a) Mistura de validação e b) Mistura definitiva.



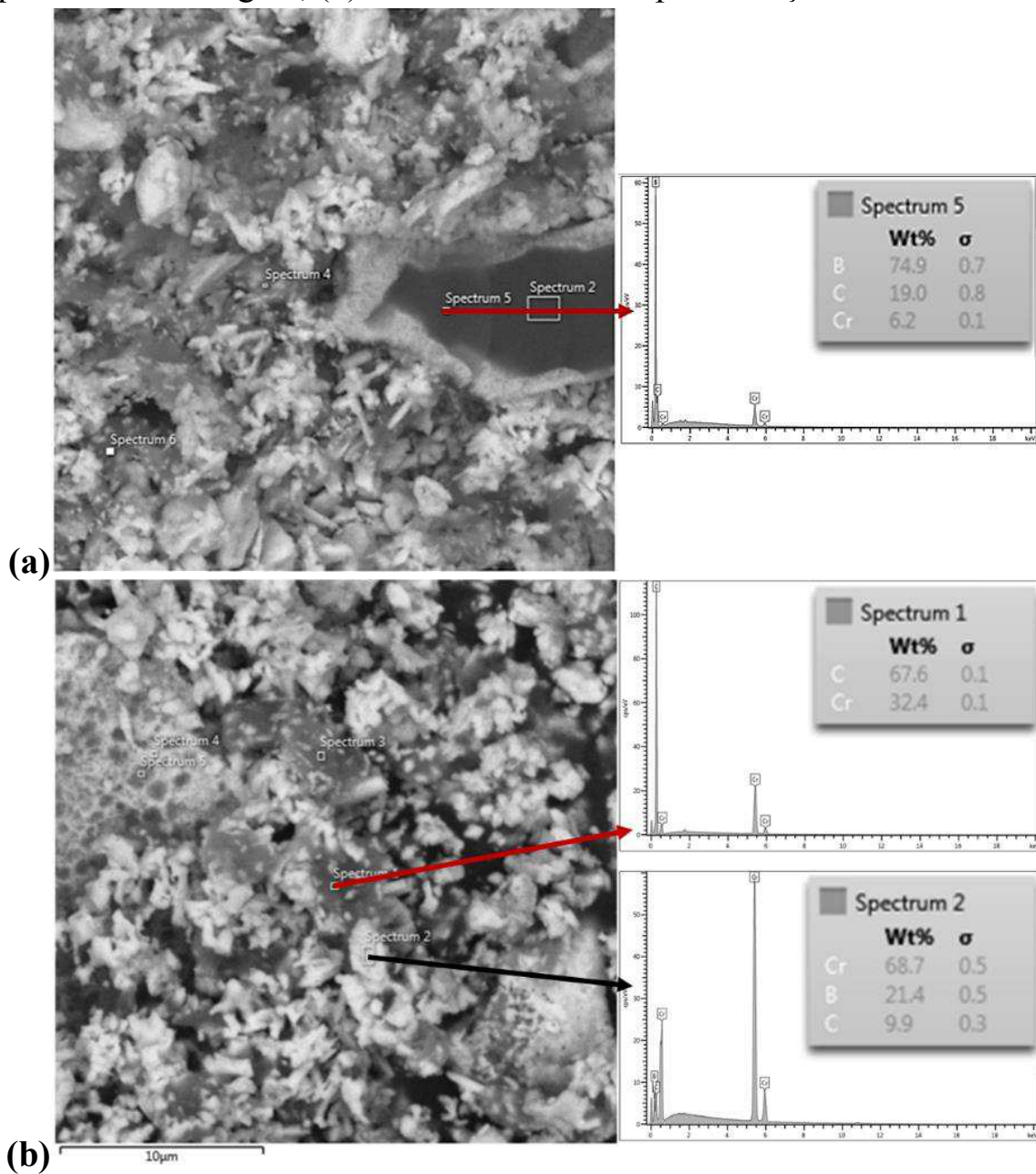
Fonte: Próprio autor.

A análise química pontual com uso do sensor EDS para a mistura de validação reagida em 1200 °C por 1h está apresentada na Figura 30. Na Figura 30a é possível identificar um alto teor de boro e carbono no interior da partícula parcialmente reagida, evidenciando que se trata de uma partícula de B_4C .

Observando as partículas menores, é possível indicar que houve reação entre os materiais (Figura 30b), com formação de duas regiões distintas: regiões mais claras (seta branca) e regiões mais escuras (seta vermelha), que são evidenciadas quando a imagem é vista com o detector de elétrons retroespalhados (BSE). A análise química pontual dessas regiões demonstrou que as regiões mais escuras são ricas em carbono e

possivelmente representam o material de interesse deste trabalho. Já as regiões mais claras apresentam maiores concentrações de boro e cromo, e possivelmente representam os boretos de cromo, subprodutos da reação entre os carbetos.

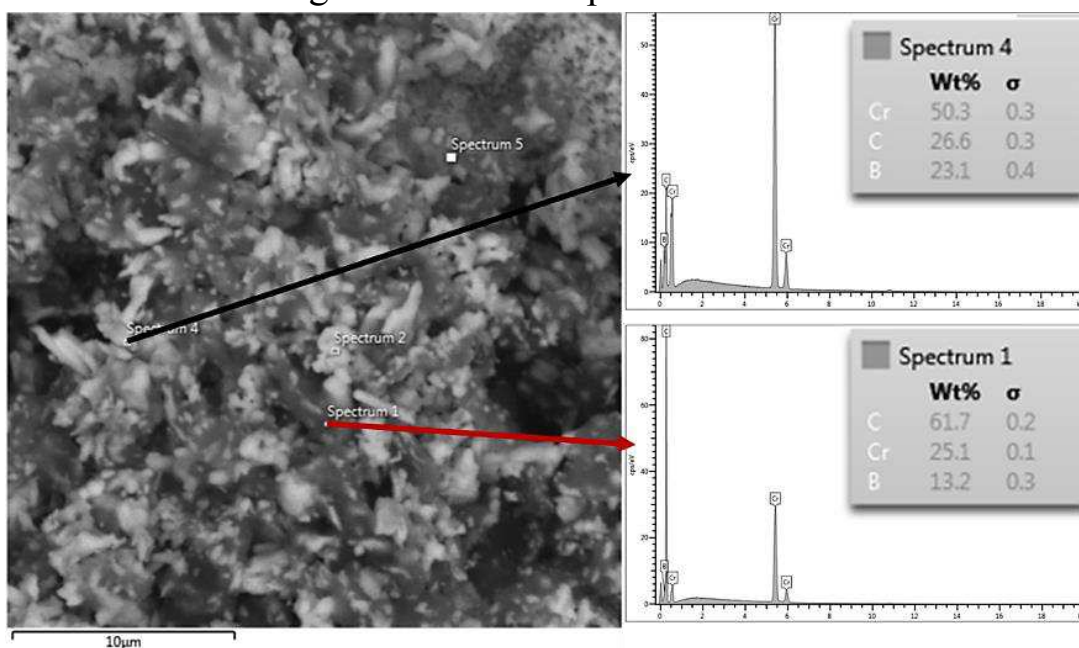
Figura 30 - Análise química pontual das partículas após a reação para a mistura de validação reagida em 1200 °C por 1 h. (a) Partícula de B₄C parcialmente reagida, (b) Partícula de Cr₃C₂ após a reação.



Fonte: Próprio autor.

As análises químicas pontuais da reação entre carbetos da mistura definitiva reagida em 1200 °C por 1 h permite chegar a conclusões semelhantes. Novamente se observam regiões mais escuras, que são ricas em carbono (seta vermelha), que representam o produto desejado da reação, e regiões mais claras, que são ricas em cromo e boro (seta preta) e que possivelmente representam os boretos de cromo.

Figura 31 - Análise química pontual das partículas após a reação para a mistura definitiva reagida em 1200 °C por 1 h.



Fonte: Próprio autor.

A partir desses resultados parciais, foi definido que a mistura entre carbetos com menor de tamanho de partícula seria mais adequada para este trabalho. Por serem precursores cerâmicos, a difusividade dos elementos é bastante reduzida quando comparada a sistemas metálicos. Isso se deve a vários fatores como: ligações químicas mais fortes e de natureza diferente, maior ponto de fusão e menor quantidade de defeitos pontuais na mesma temperatura (LESAGE, 1994). Por isso torna-se necessária a utilização de partículas menores e temperaturas mais elevadas de reação em comparação a sistemas com presença de fases metálicas (como o sistema Fe-SiC já estudado no laboratório, por exemplo).

Após essa análise inicial, foi avaliado o efeito da temperatura na

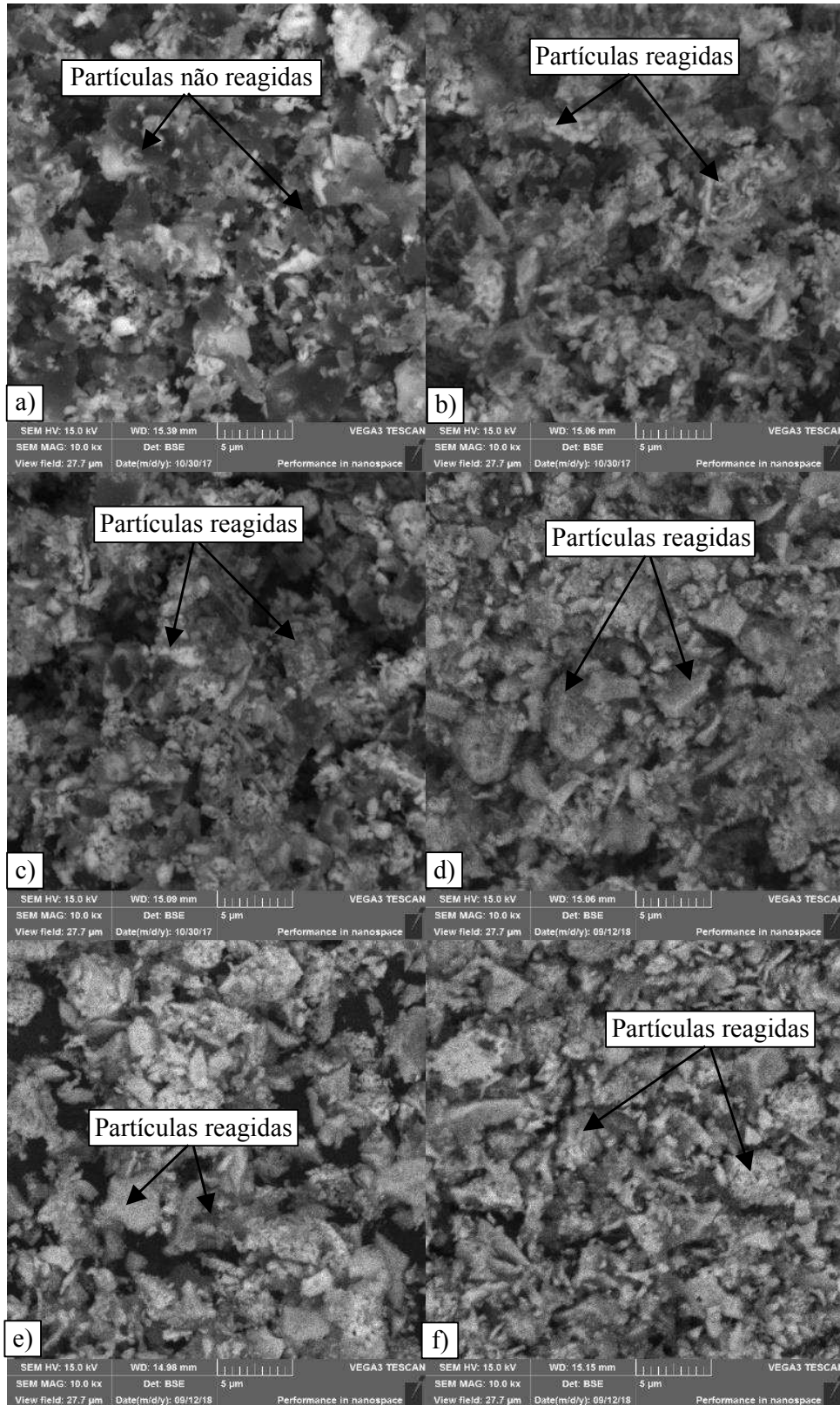
reação entre os carbetos. A Figura 32 apresenta as partículas reagidas em diferentes temperaturas, observadas com o sensor de elétrons retroespalhados do MEV. As imagens sugerem que há um maior grau de reação com o aumento da temperatura. Por exemplo, para a amostra reagida em 1000 °C (Figura 32a) é mais fácil identificar regiões mais claras e escuras, que representam os carbetos não reagidos. Já as amostras reagidas em temperaturas maiores apresentam uma tonalidade mais uniforme por toda a imagem, o que indica maior homogeneização dos elementos.

Observando-se com mais detalhes algumas condições específicas, a Figura 33 apresenta as partículas após a reação em 1000 °C por 1 h. Observa-se um baixo grau de reação entre as partículas para essa temperatura, pois ainda pode-se identificar partículas de B_4C e Cr_3C_2 que não reagiram entre si e partículas parcialmente reagidas, conforme indicado nas imagens.

Para a reação em 1200 °C por 1 h (Figura 34), já se observa um maior grau de reação entre as partículas dos carbetos, sendo que já não é mais possível distinguir quais partículas eram, antes do tratamento de reação, partículas de B_4C ou de Cr_3C_2 . Conforme já foi indicado nas análises químicas pontuais para essa condição, observam-se as regiões que representam o carbono formado e as regiões que representam os boretos de cromo formados na reação, indicadas na Figura 34b.

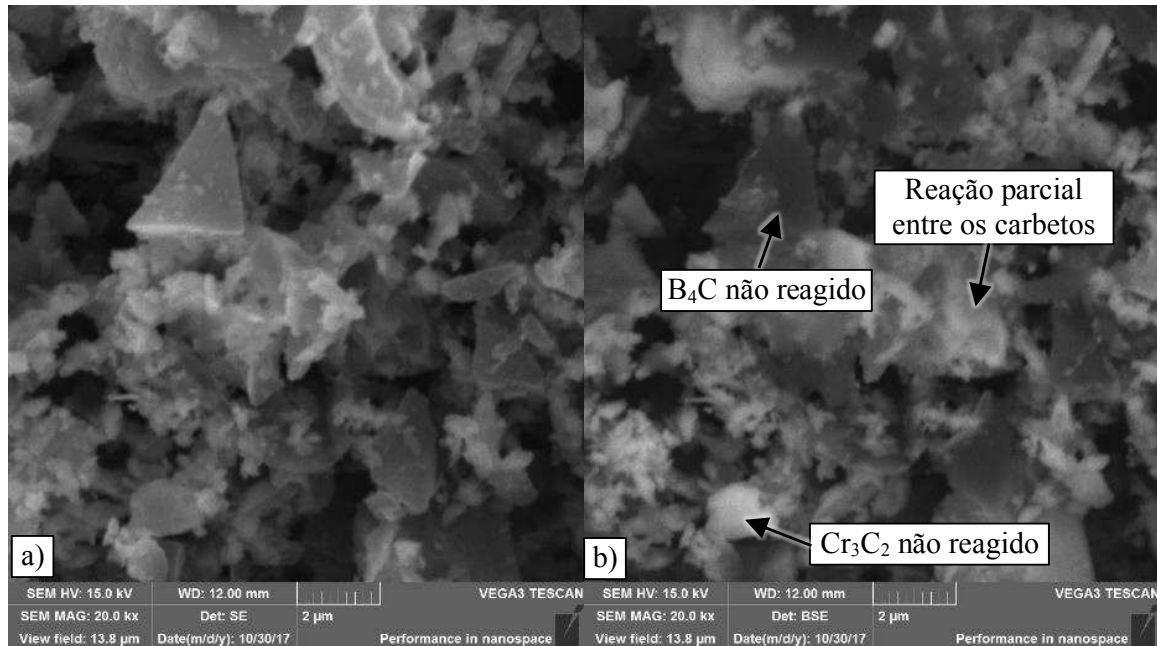
A imagem em alta resolução de uma dessas partículas após a reação obtida com o FEG-MEV (Figura 34c) mostra que a disposição do carbono e dos boretos no interior de cada partícula reagida é bastante íntima. Isso sugere que durante a reação entre os carbetos, as fases se precipitam da interface para o interior da partícula, porém em precipitados menores que as próprias partículas das quais são originadas e sem uma segregação mais evidente das fases devido à baixa mobilidade atômica dos elementos. Como não é observada uma segregação clara entre as fases, acredita-se que elas não são facilmente separáveis por processos físicos como decantação, flotação e centrifugação diferencial, por exemplo.

Figura 32 – Partículas após reação de tratamento entre os carbeto em diferentes temperaturas por 1 h: (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300, (e) 1400 e (f) 1500 °C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 33 – Partículas após tratamento de reação entre os carbetos em 1000 °C por 1 h. (a) Elétrons secundários e (b) Elétrons retroespalhados.



Fonte: Próprio autor.

Figura 34 – Partículas após tratamento de reação entre os carbetos em 1200 °C por 1 h observada no MEV. (a) Elétrons secundários, (b) Elétrons retroespalhados e (c) Imagem de alta resolução (FEG-MEV).

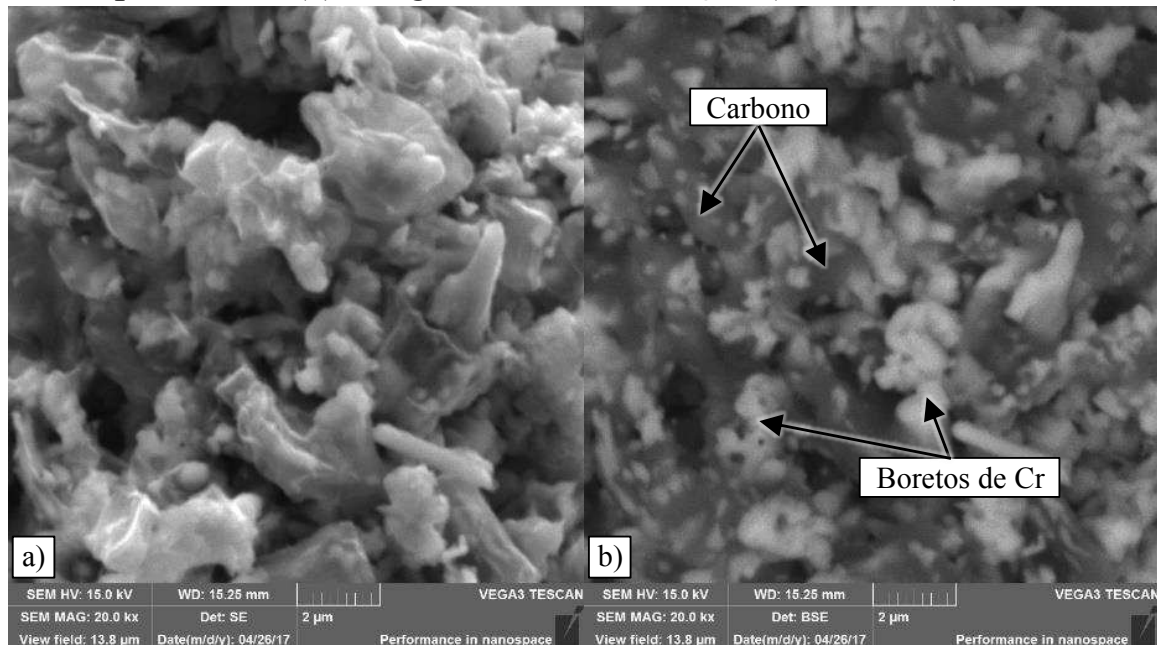
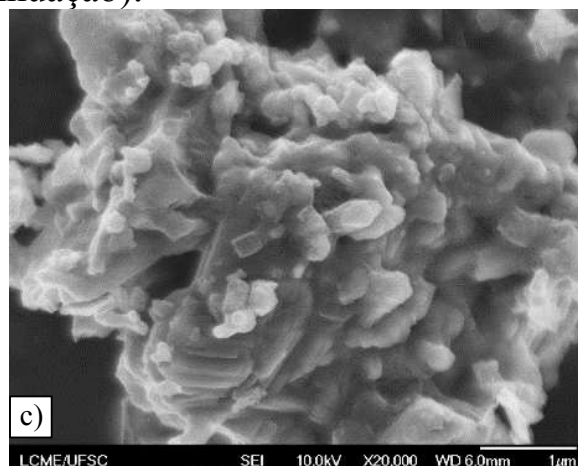


Figura 34 – (continuação).



Fonte: Próprio autor.

Para a reação em temperaturas maiores que 1200 °C, não se observa mudanças consideráveis na morfologia das partículas após a reação. Conforme mostrado para a amostra reagida em 1500 °C por 1 h (Figura 35), as fases de carbono e de boretos também se precipitam no interior das partículas dos carbetos. Mesmo em temperaturas mais altas, a disposição das fases no interior das partículas é novamente bastante íntima. A morfologia das partículas reagidas em 1500 °C é bastante semelhante a morfologia das partículas reagidas em 1200 °C (Figura 35).

Figura 35 - Partículas após tratamento de reação entre os carbetos em 1500 °C por 1 h. (a) Elétrons secundários, (b) Elétrons retroespalhados e (c) Microscópio eletrônico de alta resolução (FEG-MEV).

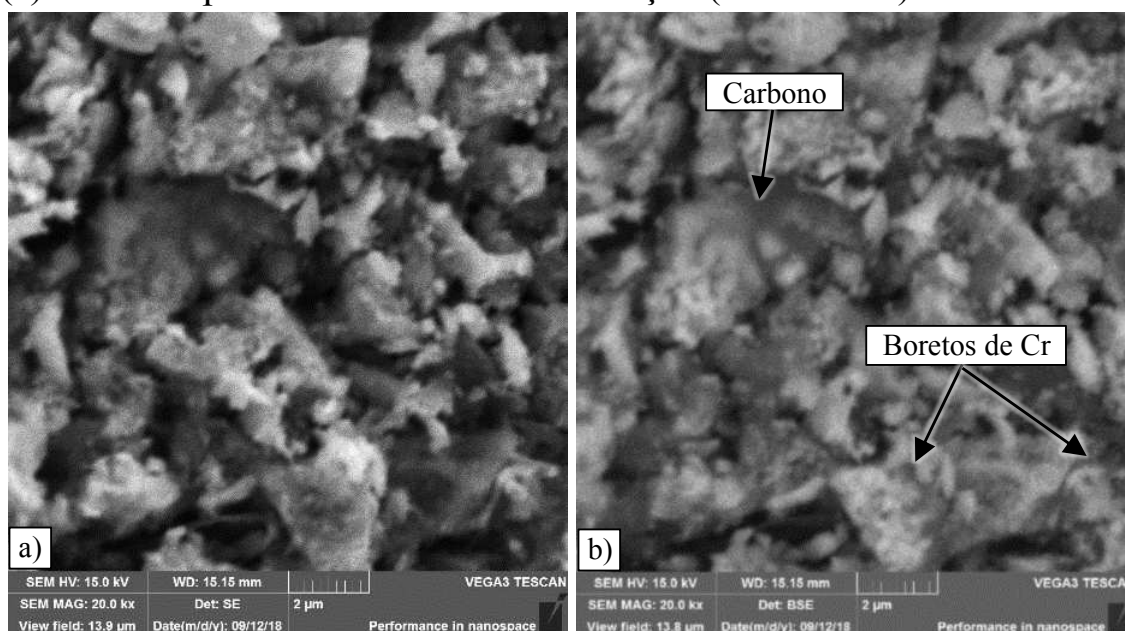
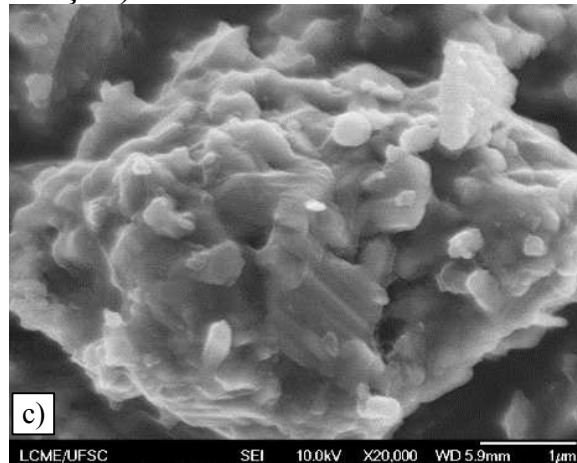


Figura 35 – (continuação).



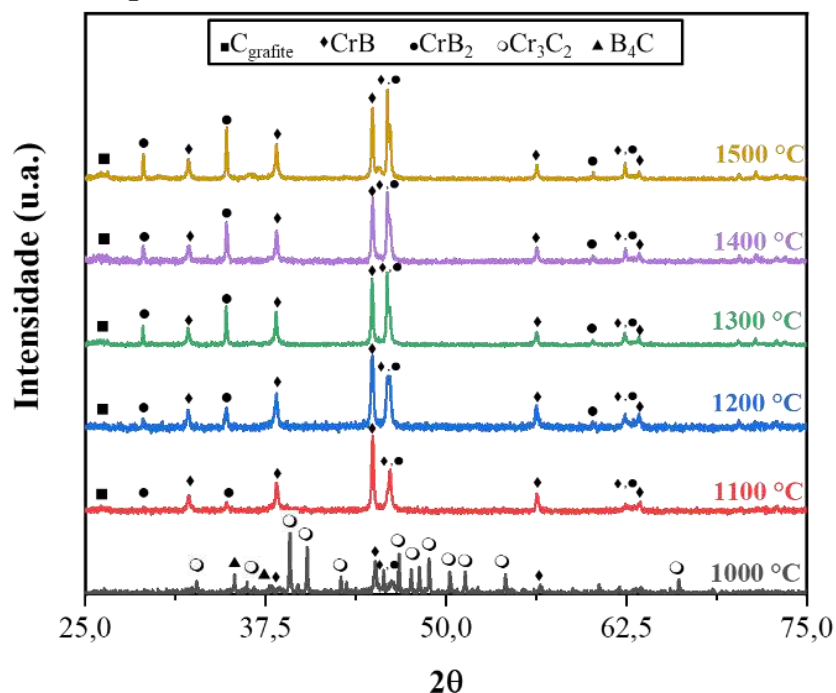
Fonte: Próprio autor.

5.2.3.3 Difração de raios-x

A Figura 36 apresenta os padrões de difração para as amostras reagidas em diferentes temperaturas. Para a amostra reagida em 1000 °C pode-se identificar os picos referentes aos carbetos de cromo e de boro, juntamente com picos referentes aos boretos de cromo CrB e CrB_2 . Isso indica que para essa temperatura realmente não houve reação completa entre os carbetos, conforme visto nas imagens do MEV (Figura 33).

Para as temperaturas maiores, observa-se novamente a formação dos boretos de cromo CrB e CrB_2 . É interessante que os boretos formados são diferentes do boreto previsto pelo diagrama de fases calculado, que seria o boreto Cr_3B_4 (Figura 19). Isso pode estar relacionado a cinética de formação desse boreto, que deve ser mais lenta que a cinética para a formação dos boretos CrB e CrB_2 . Além dos boretos, pode ser identificado o pico referente a fase grafite, que fica mais evidente a partir da temperatura de 1200 °C. Além disso, não são identificados picos referentes aos carbetos originais, o que indica que houve reação completa entre os materiais para essas temperaturas.

Figura 36 – Padrões de difração de raios-x para as reações entre carbetos em diferentes temperaturas.



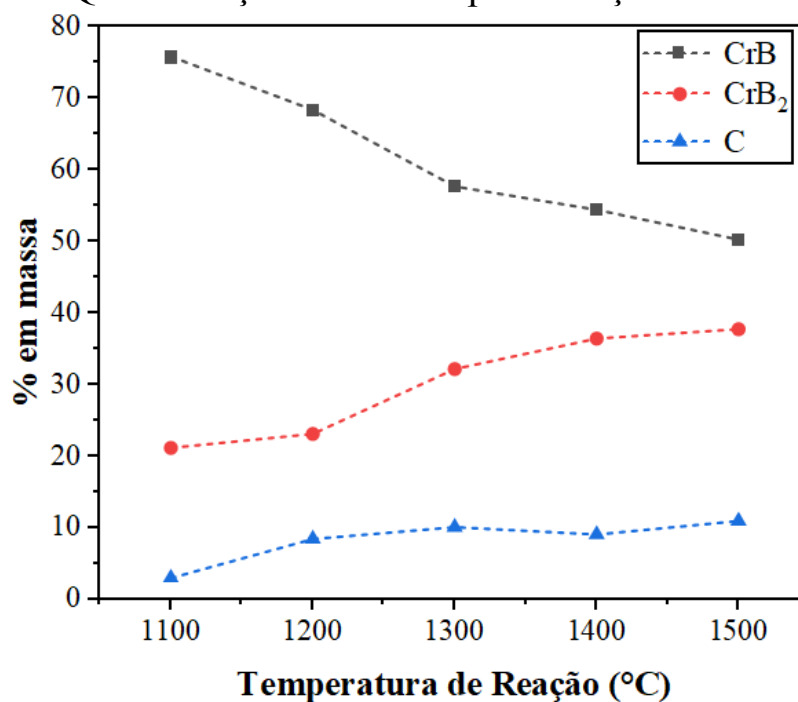
Fonte: Próprio autor.

Com o objetivo principal de quantificar a fração mássica de cada fase em função da temperatura de reação, foram feitos refinamentos dos padrões de difração pelo método de Rietveld. Os padrões foram refinados com uso do software *Materials Analysis Using Diffraction* (MAUD) e com uso de um padrão de LaB_6 ($a = 4.1565915 \text{ \AA}$) para modelar a resolução instrumental do difratômetro. As informações cristalográficas das fases foram obtidas no banco de dados *Crystallography Open Database* (COD). Foram utilizadas as seguintes entradas desse banco de dados para o refinamento: as entradas #9008948 para o CrB , #1510641 para o CrB_2 e #011060 para o Grafite. Foram analisados os padrões de difração para as temperaturas de reação a partir de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, pois a partir dela não se pode mais identificar a presença dos carbetos não reagidos.

A quantificação das fases após a reação está apresentada na Figura 37. Ela mostra que com o aumento da temperatura há uma maior formação de grafite, cuja quantidade formada se mantém estável em aproximadamente 10% em massa a partir de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, há um aumento na quantidade de CrB_2 e redução na quantidade de CrB formado com o aumento da temperatura de reação. Isso se deve principalmente a

maior estabilidade do CrB₂ comparada a do CrB (Figura 19).

Figura 37 – Quantificação das fases após a reação entre os carbetos.



Fonte: Próprio autor.

Considerando a estequiometria da mistura, a reação total entre os carbetos seria aproximadamente a seguinte:



Essa estequiometria final possui aproximadamente, em massa, 53,89 % de CrB, 30,73 % de CrB₂ e 15,36 % de C. Considerando possíveis erros durante o refinamento dos padrões de difração devido a resolução dos padrões ou a não detecção de outras fases presentes em menor quantidade, os valores calculados da Figura 37 mostram que a reação está indo na direção de valores próximos a dessa estequiometria final da reação, o que foi considerado satisfatório.

5.3 ETAPA 2 – Desenvolvimento do processo de extração

5.3.1 Extração química

Após o desenvolvimento da etapa de reação e formação das fases desejadas, iniciou-se o desenvolvimento do processo de extração química para a separação do carbono. Como descrito anteriormente, os ataques foram realizados com ácido clorídrico (HCl) 37% por 24 h. A Figura 38 apresenta o aspecto da solução filtrada após o ataque químico realizado por 24 h. A coloração verde indica que houve a formação do cloreto de cromo CrCl_3 hexahidratado (LENNARTSON, 2014).

Figura 38 - Aspecto da solução após a filtragem.



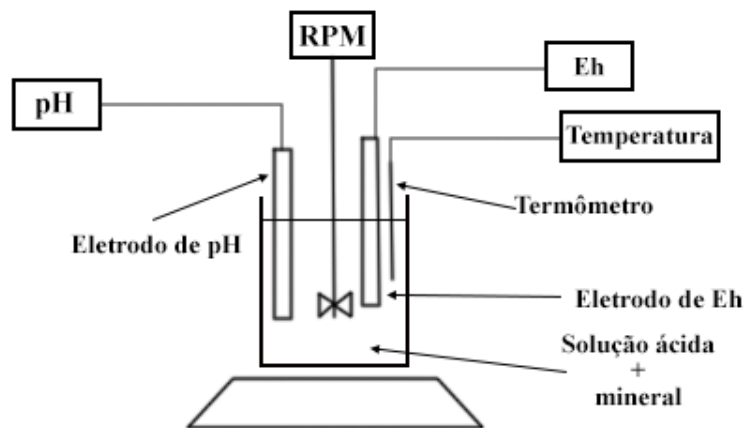
Fonte: Próprio autor.

Para a avaliação do processo de extração química, foi feito o monitoramento do potencial redox (Eh) durante a extração. Foi utilizada 2 g de material reagido em $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 40 ml de HCl. O monitoramento do processo consistiu em medidas de pH e do potencial redox por um período de 5h de ensaio, com utilização do aparato experimental esquematizado na Figura 39. O resultado dessa avaliação apresentado na Figura 40^a mostra que o potencial redox inicialmente está em $\sim 620\text{ mV}$ e sobe para $\sim 700\text{ mV}$ nos primeiros 30 min de ensaio. Ele se mantém próximo de 700 mV para todo o período do ensaio. Esses valores podem ser comparados com os diagramas Pourbaix para o cromo e para o boro de cromo (CrB_2) (JORDAN et al., 2005). Os valores de pH próximos de -1 e os valores de Eh próximos de 700 mV, medidos no ensaio, estão dentro da região do

cromo trivalente (III) do diagrama (Figura 40b).

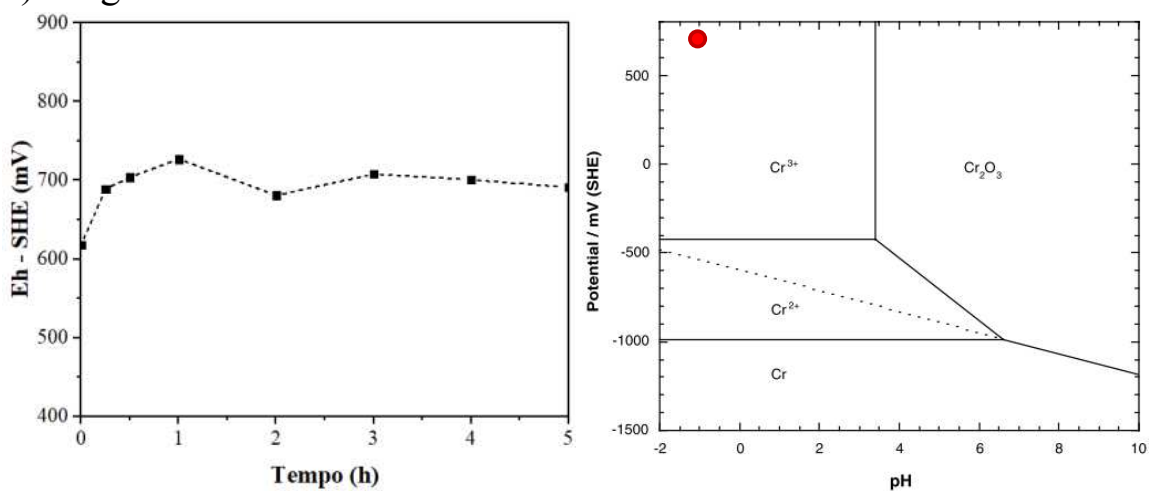
Esses resultados estão de acordo com resultados obtidos por outros autores na literatura. Conforme reportado, o diboreto de cromo (CrB_2) é dissolvido completamente pelo ácido clorídrico, formando o cromo trivalente (III) e uma mistura de ácido bórico, além de algumas outras espécies de boro em pequena quantidade (GREENWOOD; PARISH; THORNTON, 1965; JORDAN et al., 2005).

Figura 39 - Esquema do aparato utilizado para avaliar o potencial redox durante a extração química.



Fonte: Próprio autor.

Figura 40 – a) Variação do potencial redox durante a extração química, e b) Diagrama Pourbaix do cromo.



a)

b)

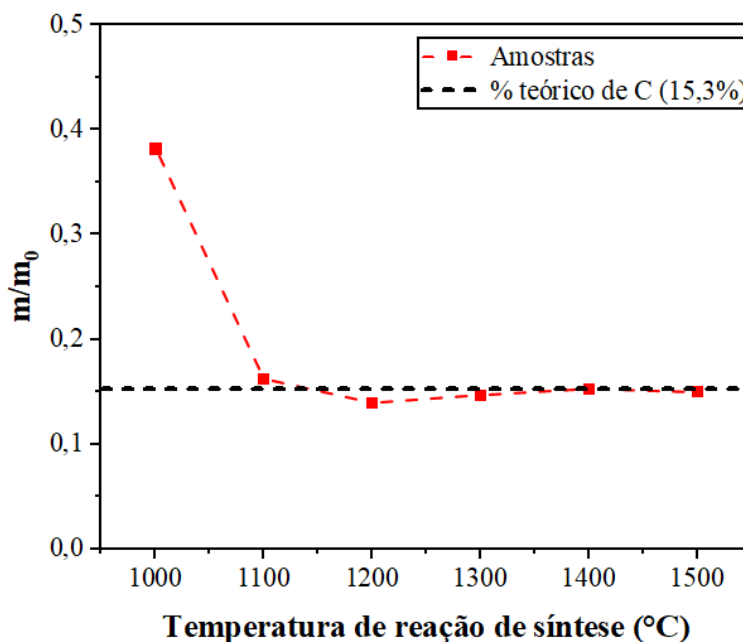
Fonte: a) Próprio autor. b) (JORDAN et al., 2005).

5.3.1.1 Massa resultante da extração

Para avaliação do processo de extração química, foi medida a massa antes e após o processo. A fração de material resultante da extração foi comparado com a fração de carbono teórico da mistura (aproximadamente 15,3 %, em massa), apresentada na Figura 41. Ela mostra que para as temperaturas de 1000 e 1100 °C, a fração de massa resultante após o processo é superior ao percentual de carbono teórico da mistura. Isso indica que a reação entre as partículas dos carbetos não foi completa nessas temperaturas de reação, pois ainda devem haver partículas de carbetos não reagidas que não foram dissolvidas pelo ácido.

Já para as temperaturas entre 1200 e 1500 °C, a fração da massa inicial resultante é levemente inferior ou muito próxima a fração de carbono da mistura. Isso indica que, para estas condições, provavelmente a reação entre as matérias primas foi completa e que foi possível obter praticamente todo o carbono presente na mistura.

Figura 41 - Fração da massa inicial resultante da extração química.



Fonte: Próprio autor.

5.3.1.2 Microscopia eletrônica

A Figura 42 apresenta as partículas resultantes do processo de extração química. Como pode ser visto para os materiais obtidos em temperaturas mais baixas, 1000 e 1100 °C (Figura 42a e b), a presença de carbetos de cromo não reagido ou parcialmente reagido é facilmente

identificável com o sensor de elétrons retroespalhados do MEV (setas brancas nas Figura 42a e b). Isso se deve ao maior peso atômico do cromo comparado com os pesos atômicos do carbono e do boro. Essas partículas não são dissolvidas pelo ácido e permanecem na mistura após a filtragem. Já a presença de partículas de carbeto de boro não reagidas não é facilmente identificável, pois o carbono e o boro possuem pesos atômicos semelhantes.

Após a extração química dos materiais obtidos em temperaturas mais altas, entre 1200 e 1500 °C, as partículas de carbeto de cromo parcialmente reagidas não são mais identificadas, apenas as partículas de carbono são observadas (Figura 42c a f). No entanto, alguns pequenos pontos de contaminação ainda podem ser identificados, que estão indicados com as setas brancas nas Figura 42c a f). Segundo análise química por EDS estes pontos são também ricos em cromo. Essas pequenas regiões, nanométricas, não são removidas nem pela realização de 2 ataques químicos subsequentes. Elas podem representar também alguma parte do carbeto de cromo que não reagiu completamente durante o tratamento térmico de reação, ou ainda pequenas partículas de boreto de cromo que estão presas no interior das partículas de carbono e que não são acessadas pelo ácido durante a extração química.

Figura 42 – Partículas resultantes da etapa de extração química para as diferentes temperaturas de síntese: (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300, (e) 1400 e (f) 1500 °C.

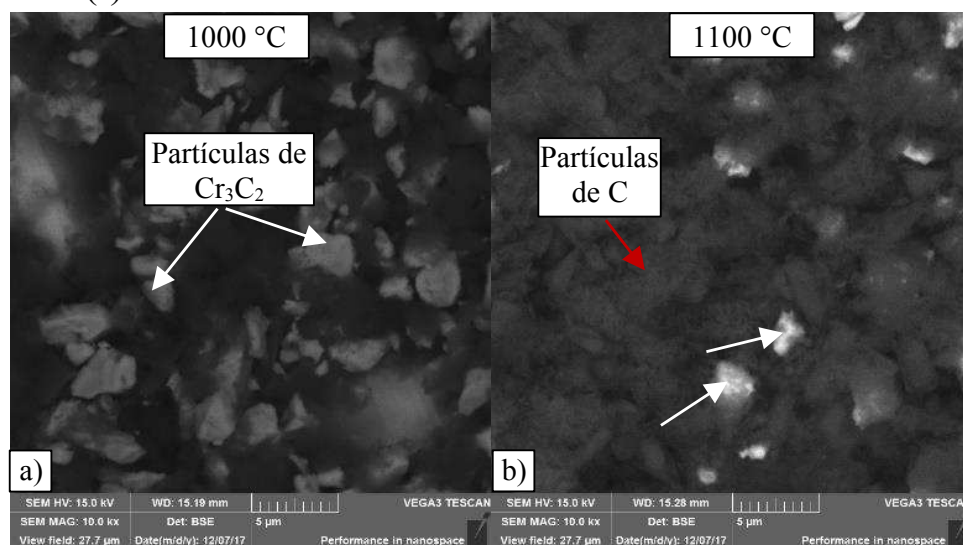
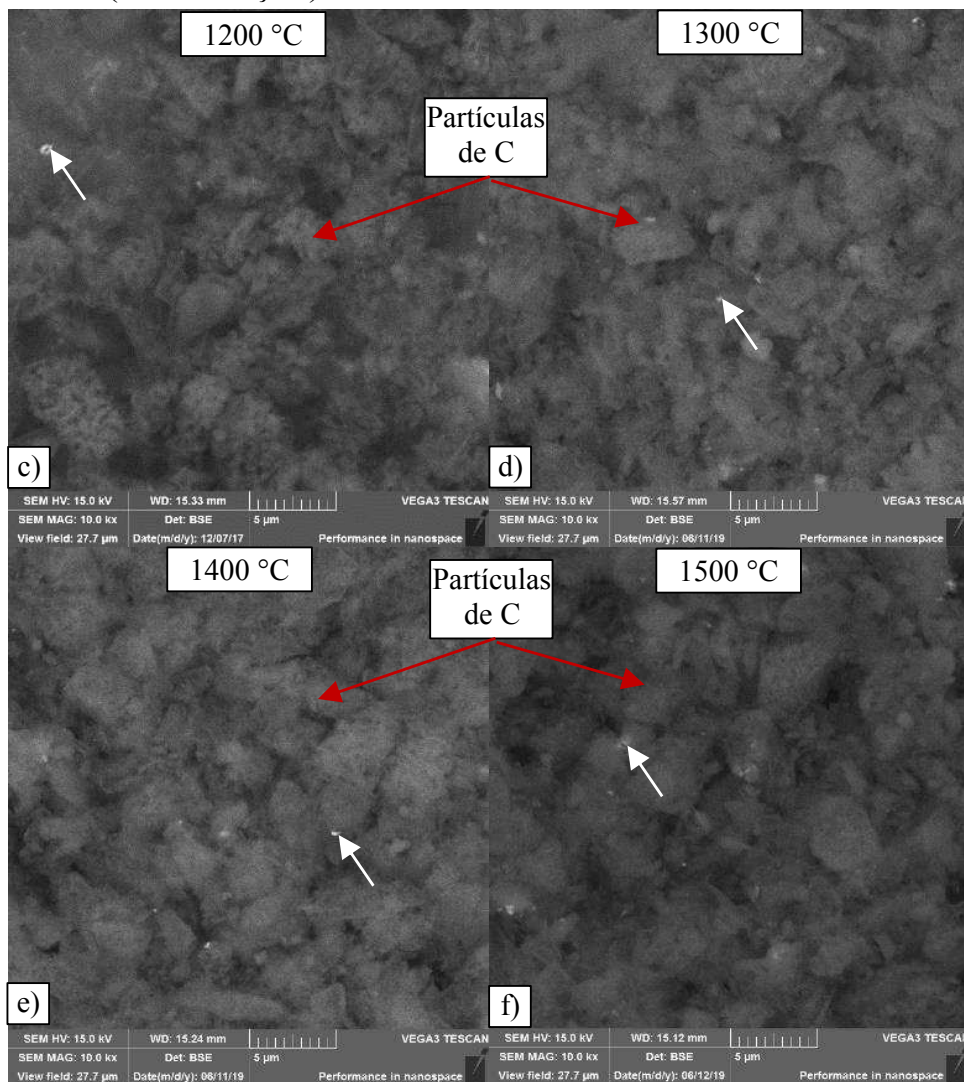


Figura 42 – (continuação).



Fonte: Próprio autor.

5.3.1.3 Difração de raios-x

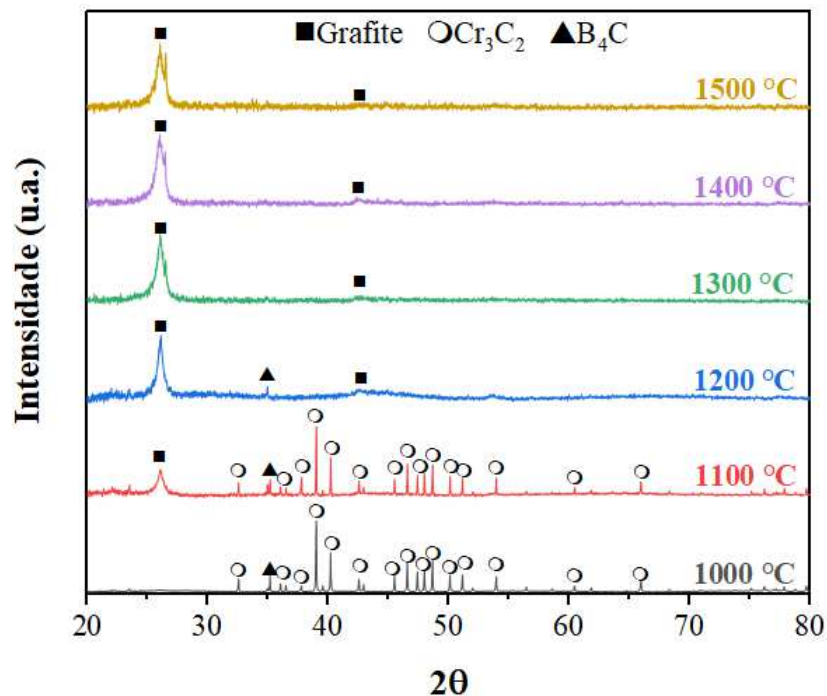
As informações obtidas com as análises anteriores são confirmadas pelos padrões de difração dos materiais após a extração química, que estão apresentados na Figura 43. Os padrões não apresentam mais os picos referentes aos boretos de cromo, o que confirma que os boretos foram removidos durante a etapa de extração química.

Os padrões dos materiais que foram reagidos em 1000 e 1100 °C ainda apresentam picos referentes ao Cr_3C_2 e B_4C , que não são dissolvidos pelo ácido. Isso está de acordo com o que foi observado nas imagens de MEV (Figura 42a e b). Já o padrão para o material que foi reagido em 1200 °C, há a presença majoritária do grafite, porém ainda é possível observar um pico referente ao B_4C , o que demonstra que a reação

ainda não foi completa para esta condição.

Para as temperaturas maiores, são identificados apenas os picos do grafite. Essas são as condições que satisfazem os objetivos desejados neste trabalho, a obtenção apenas de grafite. A análise mais detalhada dos padrões de difração dos grafites foi feita na Etapa 3 deste trabalho.

Figura 43 – Padrões de difração dos materiais após a extração química.



Fonte: Próprio autor.

5.3.2 Tratamento térmico de purificação

Após o desenvolvimento do processo de extração química, foram iniciados os primeiros testes de impregnação no aço poroso. Nesses testes foi identificado um problema pois, mesmo após a neutralização da solução, houve corrosão das amostras de aço. Como pode ser visto na Figura 44, a superfície da amostra apresentou uma tonalidade amarelada, resultante da corrosão, após ser mergulhada na suspensão de acetona que continha as partículas de carbono.

Figura 44 – Aspecto das amostras de aço impregnadas com as partículas de carbono que sofreram corrosão na superfície.

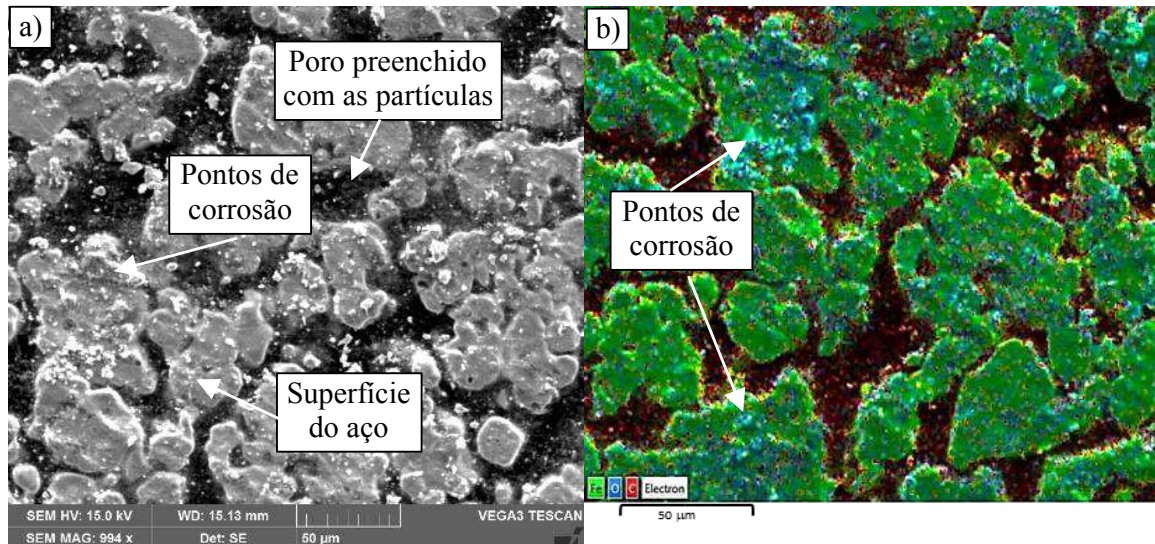


Fonte: Próprio autor.

Essa corrosão pôde ser observada na superfície das amostras com o microscópio eletrônico de varredura. Na Figura 45a, pode ser visto que os poros foram preenchidos com as partículas de carbono, porém também foram identificados os pontos de corrosão. Esses pontos são identificados mais facilmente com a análise química em uma região da superfície da amostra com o sensor EDS (color mapping). Como pode ser visto na Figura 45b, há diversos pontos de oxidação na superfície do aço (regiões azuladas da imagem). A presença desses óxidos na superfície do aço não é desejada, pois eles atuam como partículas de desgaste durante a aplicação tribológica, aumentando simultaneamente o atrito e o desgaste do sistema.

A principal hipótese levantada é que ainda há elementos corrosivos misturados as partículas, como o próprio ácido clorídrico, o ácido bórico ou os sais formados pela dissolução dos boretos de cromo. Uma vez que as partículas de carbono apresentam uma nanoestrutura porosa (o que será discutido na Etapa 3), a possível presença de contaminantes não foi facilmente removida pelos processos de neutralização. A presença desses contaminantes, mesmo que em pequena quantidade, é suficiente para promover a formação de óxidos na superfície do aço.

Figura 45 – Superfície do aço impregnado com as partículas de carbono após a extração química e neutralização. (a) imagem com sensor de eletrons secundários, (b) imagem sobreposta com análise química (color mapping).



Fonte: Próprio autor.

A forma que foi utilizada para remover esses contaminantes foi através da realização de um tratamento térmico nas partículas antes da impregnação das amostras de aço. Essa possibilidade foi levantada com base em trabalhos da literatura que realizaram a cloração dos carbetos de boro e de cromo. Nesses trabalhos a reação do gás cloro com os carbetos seguida da sublimação dos cloretos ocorrem em temperaturas superiores a 500 °C (DASH; NIKITIN; GOGOTSI, 2004; THOMBERG et al., 2011)

Levando em consideração essas informações, foram testadas duas temperaturas de tratamento térmico, 500 °C e 1000 °C por 1 h, realizadas em forno tubular. Sendo que apenas se alcançou o resultado desejado para as partículas tratadas em 1000 °C por 1h. Isso sugere que os principais contaminantes seriam os sais de cromo, que são removidos apenas em temperaturas mais altas.

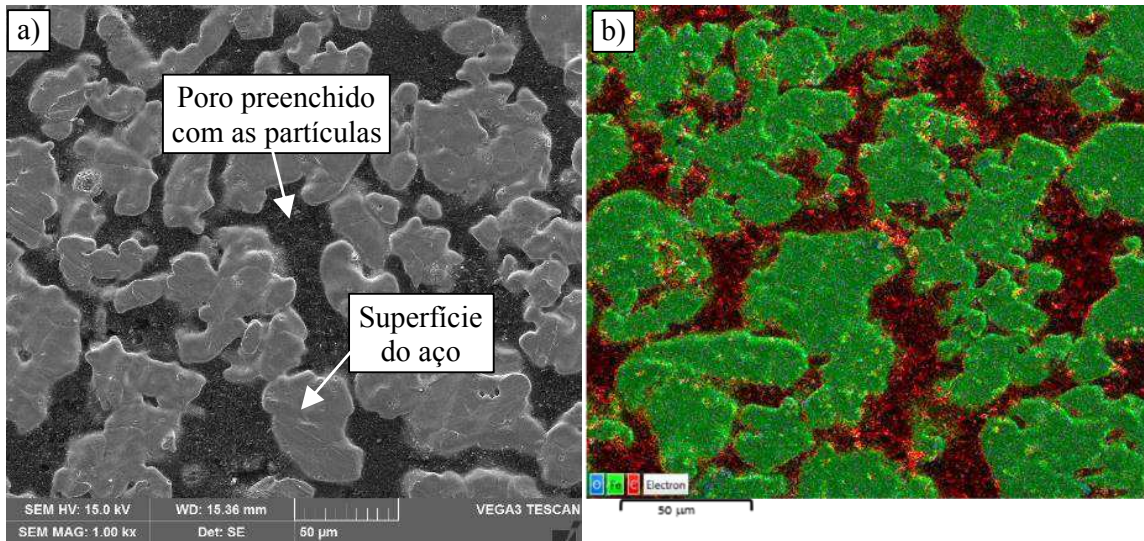
O efeito benéfico do tratamento térmico nas partículas pode ser visto na Figura 46. Nela é possível observar que a amostra de aço não apresenta a tonalidade amarelada característica da corrosão na superfície. Isso pode ser visto também na Figura 47, onde a superfície do aço não apresenta os pontos de corrosão, apenas se observa as partículas de carbono no interior da porosidade aberta do aço sinterizado.

Figura 46 – Aspecto de uma amostra de aço impregnada com as partículas de carbono após realização de tratamento térmico nas partículas.



Fonte: Próprio autor.

Figura 47 – Superfície do aço impregnado com as partículas de carbono após a tratamento térmico para remoção de impurezas. (a) imagem com sensor de eletrons secundários, (b) imagem sobreposta com análise química (color mapping).



Fonte: Próprio autor.

Vale ressaltar que não foi identificada nenhuma alteração na morfologia e na estrutura das partículas após o tratamento térmico em 1000 °C por 1 h. Isso foi avaliado por meio de MEV, DRX e espectroscopia Raman. Todas as caracterizações realizadas nas Etapas 3 e 4 utilizaram as partículas após a realização do tratamento térmico nessas

condições.

Considerando que durante o trabalho havia mais interesse em conhecer as características e desempenho das partículas de carbono obtidas, não foram realizadas muitas outras atividades para otimizar o processo de extração, o que ficará de sugestão para trabalhos futuros.

A partir desses resultados foi definido também que apenas as amostras reagidas a partir de 1200 °C seriam as utilizadas para a avaliação do desempenho tribológico, pois foi a partir desta temperatura que se obteve maior pureza das partículas de carbono e observou-se baixa concentração de subprodutos não reagidos.

5.4 ETAPA 3 - Caracterização das partículas de carbono

5.4.1 Morfologia das partículas.

5.4.1.1 Tamanho de partícula e morfologia.

A Figura 48 apresenta a distribuição de tamanho de partículas das partículas de carbono após a extração química, em comparação com a distribuição de tamanho da mistura inicial dos carbetos. Observa-se que as distribuições de tamanho das partículas de carbono são bastante semelhantes entre si, independente da temperatura de síntese. As partículas apresentam uma distribuição de tamanho bimodal, com uma moda em aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$ e outra moda em aproximadamente $2,4 \mu\text{m}$, com tamanho médio entre aproximadamente $1,5$ e $2 \mu\text{m}$.

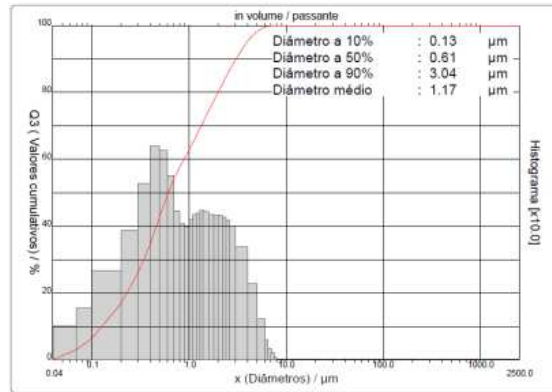
Nota-se que não há diferença considerável entre os valores para a mistura inicial de carbetos e para as partículas de carbono obtidas em diferentes temperaturas de síntese. Isso pode ser um indicativo de que as partículas de carbono tendem a manter o tamanho dos respectivos carbetos precursores durante a reação.

A morfologia das partículas de carbono após a extração química pode ser observada na Figura 49. Visualmente, as partículas de carbono obtidas em diferentes temperaturas de reação apresentam morfologia muito semelhantes. Elas possuem geometria irregular, com presença de partículas com poucos micrometros de tamanho e partículas submicrométricas. Os tamanhos de partícula observados são semelhantes aos medidos para as distribuições de tamanho de partícula (Figura 48). Mesmo considerando que houve a presença de aglomerados durante a medição da distribuição de tamanho de partículas, os resultados foram considerados satisfatórios.

Interessante observar que a morfologia das partículas de carbono é bastante semelhante a morfologia da mistura inicial de carbetos precursores (Figura 49a), porém com a superfície com “textura” (indicada por setas brancas nas Figura 49b). Isso reforça a hipótese de que as partículas de carbono tendem a manter a morfologia inicial das partículas dos carbetos precursores durante a reação.

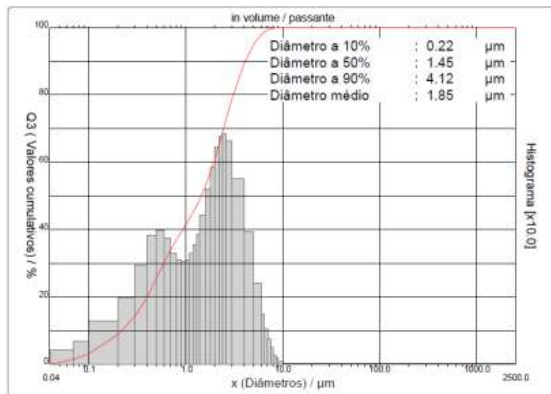
Figura 48 – Distribuição de tamanho de partícula das partículas de carbono obtidas em diferentes temperaturas. (a) Mistura inicial, (b) 1200, (c) 1300, (d) 1400 e (e) 1500 °C.

Mistura inicial



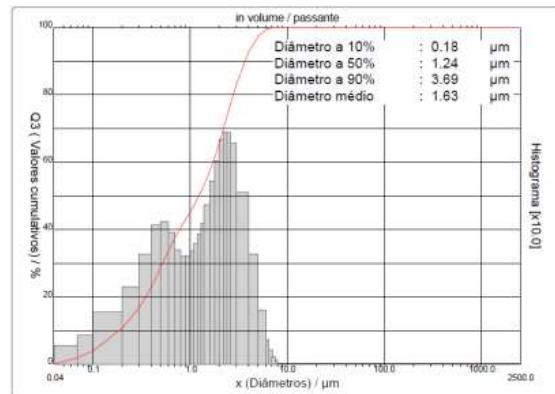
a)

1200 °C



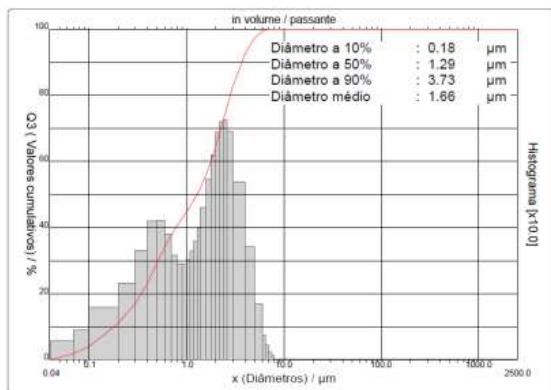
b)

1300 °C



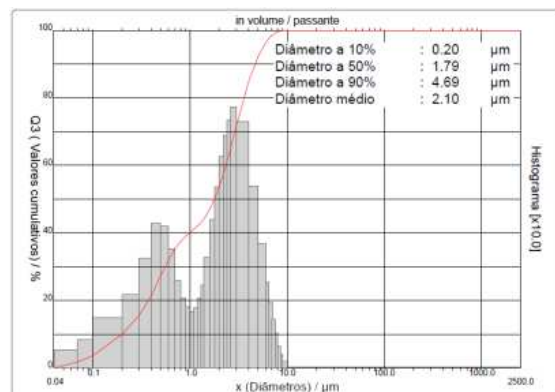
c)

1400 °C



d)

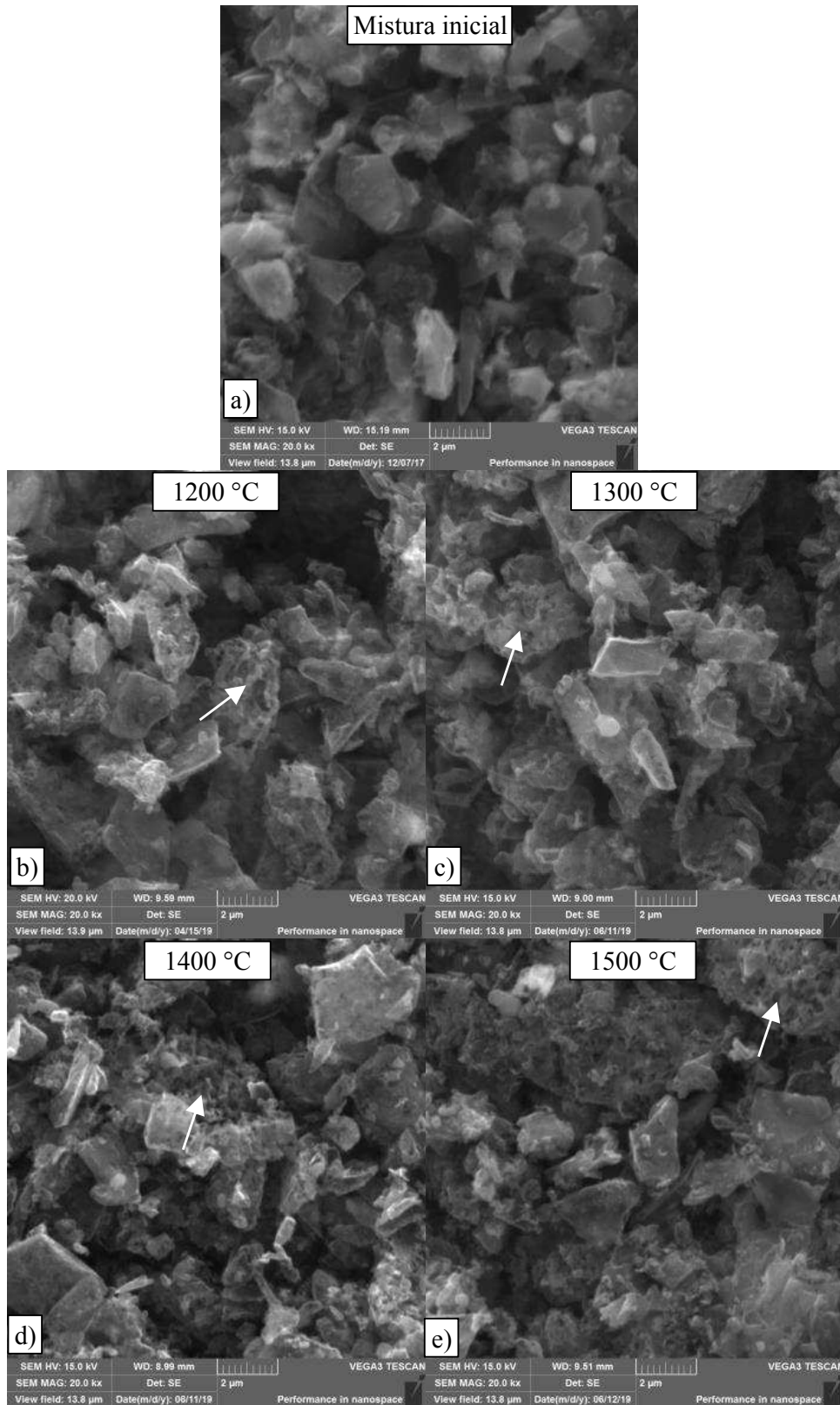
1500 °C



e)

Fonte: Próprio autor.

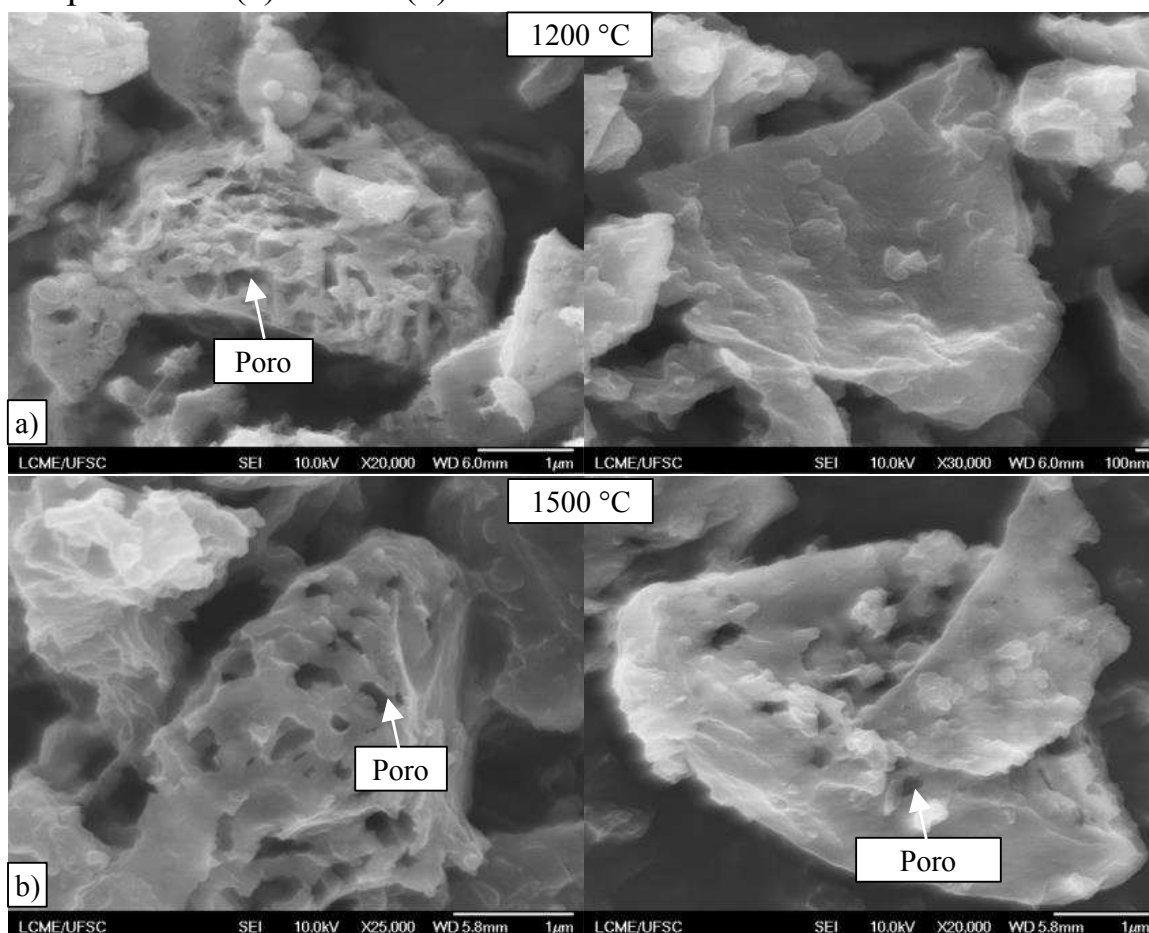
Figura 49 – Morfologia das partículas de carbono obtidas em diferentes temperaturas. (a) Mistura inicial e: (b) 1200, (c) 1300, (d) 1400 e (e) 1500 °C.



Fonte: Próprio autor.

Imagens com maior magnificação das partículas de carbono estão apresentadas na Figura 50, elas foram obtidas com o microscópio eletrônico de alta resolução (FEG-MEV). As imagens em alta resolução mostram que a “textura” vista na superfície das partículas quando observadas no MEV convencional na realidade é a porosidade do material, isto é, presente ao longo do volume das partículas. Aparentemente essa porosidade é mais suave para as partículas formadas em 1500 °C (Figura 50b), o que pode estar relacionado ao coalescimento das fases formadas durante a reação em temperaturas mais altas.

Figura 50 - Detalhes da morfologia de partículas obtidas em diferentes temperaturas: (a) 1200 e (b) 1500 °C.



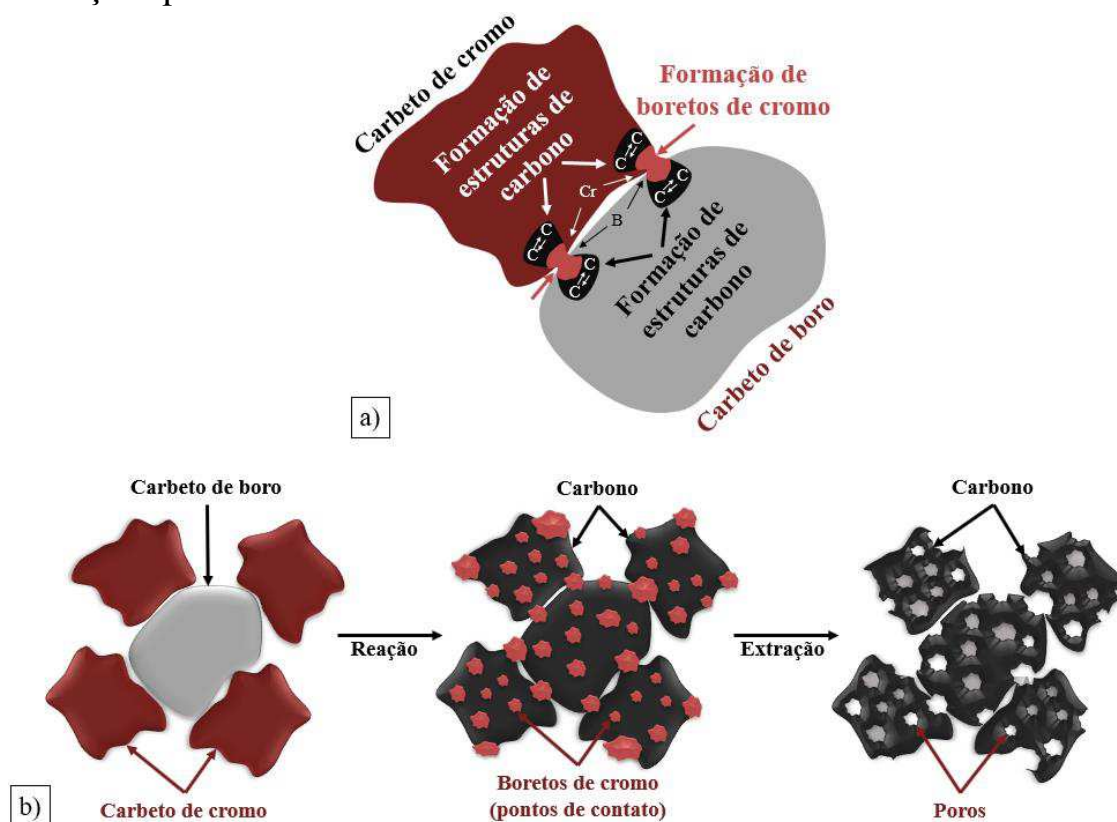
Fonte: Próprio autor.

Conforme mecanismo apresentado na Figura 51a, durante a reação, o processo seria regido principalmente pela dissociação dos carbetos seguida da difusão dos átomos de boro e cromo em direção aos pontos de contato entre partículas, com formação dos boretos de cromo nessas

regiões. Após a dissociação, os átomos de carbono que são abandonados formam ligações químicas entre si, formando as estruturas de carbono presentes no interior das partículas. Como a distância inicial entre os átomos de carbono é pequena e inicialmente há a tendência de formação de estruturas de carbono menos ordenadas (sem crescimento preferencial em alguma orientação cristalográfica), as estruturas de carbono formadas tendem a se formar sem alterar muito a morfologia inicial das partículas dos carbeto precursores.

Já a porosidade observada no interior das partículas provavelmente é formada pela remoção dos boretos de cromo durante a extração química. Como os boretos ficam unidos fisicamente às partículas de carbono após a reação, a remoção dos mesmos deixa espaços vazios no interior das partículas, conforme mecanismo apresentado na Figura 51b.

Figura 51 – (a) Mecanismo inicial da reação entre os carbeto, (b) Formação de boretos e de poros no interior das partículas após reação e extração química.



Fonte: Próprio autor.

As partículas de carbono derivadas da reação entre Cr_3C_2 e B_4C apresentam morfologia mais irregular que outras partículas de carbono com maior grau de cristalinidade, como o grafite 3D mineral e o grafite 2D derivado da reação entre Fe e SiC. Como pode ser visto na Figura 52, essas partículas apresentam formato lamelar, o que está relacionado a estrutura lamelar do grafite. No caso do grafite mineral, provavelmente produzido por moagem, ocorre cisalhamento do grafite preferencialmente na direção paralela as lamelas durante a moagem. Já no caso do grafite derivado de Fe e SiC, deve ocorrer crescimento dos cristais de grafite preferencialmente na direção das lamelas.

Figura 52 – Morfologia de partículas de grafite, (a) Grafite 3D mineral, (b) Grafite 2D derivado de Fe-SiC e (c) Carbono derivado de $\text{B}_4\text{C-Cr}_3\text{C}_2$.

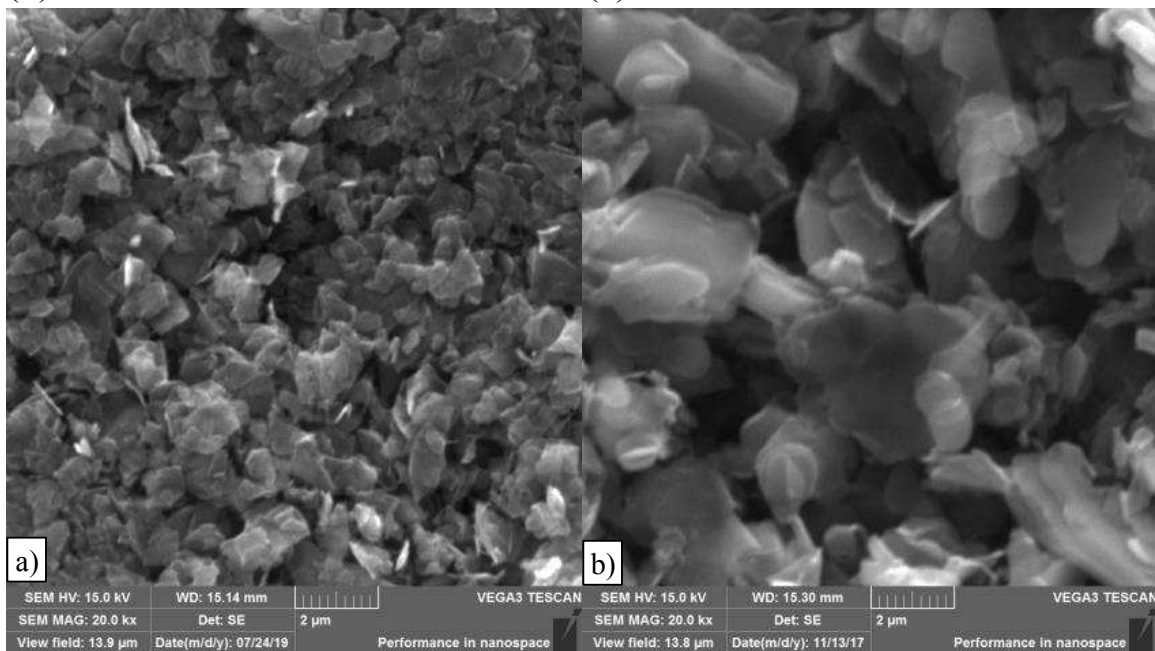
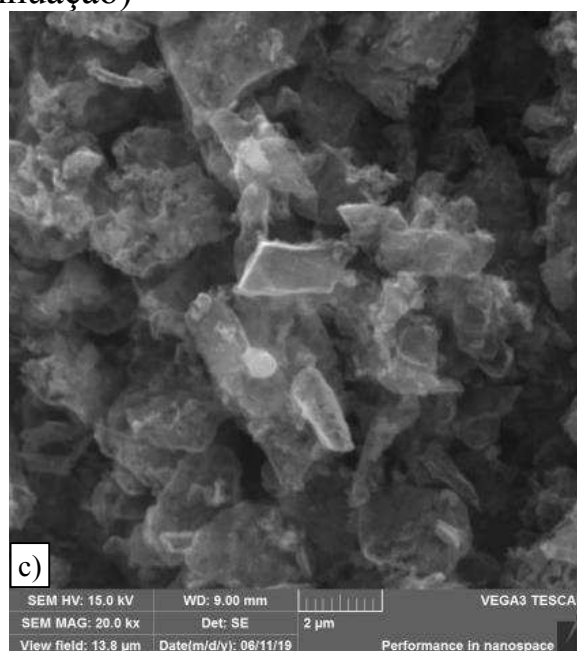


Figura 52 – (continuação)



Fonte: a) e c) Próprio autor, b) (DIAS, 2019).

5.4.1.2 Superfície específica.

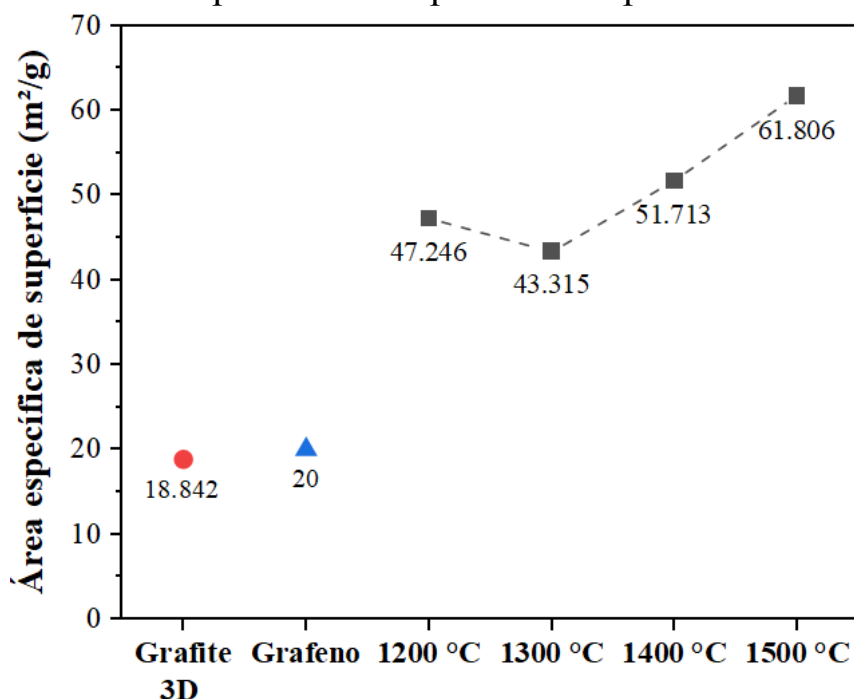
A irregularidade e a porosidade das partículas de carbono derivadas de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ se refletem diretamente nos valores de área específica de superfície. Como pode ser visto na Figura 53, as partículas de carbono obtidas possuem área específica de superfície até 3x maior que os materiais de referência.

Interessante observar que os valores aumentam com a temperatura de reação. Há duas hipóteses principais para este aumento da área específica, a primeira hipótese é que com o aumento da temperatura ocorre maior ordenamento das estruturas do carbono e coalescimento dos poros menores (microporos) que antes não eram acessíveis para a adsorção do gás N_2 , por isso se observa o aumento da medida da área específica, esse mecanismo já foi observado na síntese de outros CDCs por cloração (TALLO et al., 2011). Já a segunda hipótese é que, como ocorre maior formação do boreto CrB_2 com o aumento da temperatura de síntese, que possui densidade inferior à do boreto CrB (densidade do $\text{CrB}_2 = 5,32 \text{ g/cm}^3$ e do $\text{CrB} = 6,23 \text{ g/cm}^3$), durante a transformação do CrB em CrB_2 possivelmente ocorre uma expansão do material que promove maior abertura da porosidade devido a exfoliação do grafite.

Valores mais altos de área de superfície podem ser interessantes para

algumas aplicações tribológicas. Principalmente como aditivo de óleo lubrificante, uma vez que essas partículas terão uma área maior de interação com o meio fluido e poderão permanecer em suspensão por mais tempo.

Figura 53 – Área específica de superfície das partículas de carbono.



Fonte: Próprio autor. Dado para o grafeno fornecido pelo fabricante.

Os valores de área específica de superfície obtidos são inferiores aos de CDCs dos mesmos carbetos produzidos por cloração. THOMBERG et al. (2011) obtiveram CDC de Cr_3C_2 sintetizado em 1100 °C com 212 m²/g. Já DASH; NIKITIN; GOGOTSI (2004) obtiveram CDC de B_4C sintetizado em 1200 °C com 1440 m²/g. Isso pode ser uma limitação para a aplicação desses materiais em baterias e supercapacitores onde, de modo geral, se deseja elevada área de superfície específica.

5.4.2 Estrutura

5.4.2.1 Difração de raios-x

Os padrões de difração para as partículas de carbono já foram apresentados na Figura 43. Nela é possível observar que o principal pico se encontra em 2θ de aproximadamente 26°. Esse pico está relacionado ao plano 002 do grafite, referente a distância interplanar dos planos de

grafeno, conforme já foi apresentado na Figura 11. Com base nisso, a Figura 54 apresenta os padrões de difração de novas medidas de difração, realizadas apenas para 2θ entre 20 e 30°, com o objetivo de se analisar com maior resolução a posição e forma desse pico.

Os padrões para o grafite 3D e para o grafite 2D derivado de Fe-SiC apresentam apenas um pico para o plano 002, em aproximadamente 26,5°, típico de materiais gráfiticos. Esse pico é identificado como “pico G” (grafite). Os dois padrões são muito semelhantes, porém o pico G para o grafite derivado de Fe-SiC é mais largo e levemente deslocado para a esquerda, o que indica a maior desordem cristalina desse grafite quando comparado ao grafite 3D, conforme já foi reportado anteriormente (BINDER et al., 2017).

Já os padrões dos carbonos derivados de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ apresentam dois picos para o plano 002, o pico G e um segundo pico em aproximadamente 26,1°, denominado como “pico T” (turbostrático). A presença desse pico indica a presença de frações de grafite mais desordenado na estrutura das partículas, com distâncias interplanares para o plano 002 maiores que no grafite 3D. Essa mesma denominação já foi utilizada em outros trabalhos (JONES; THROWER, 1991; QIN et al., 2012).

Observa-se também um aumento na intensidade do pico G e uma diminuição na intensidade do pico T com o aumento da temperatura de síntese. O aumento da intensidade do pico G significa que o espaçamento entre camadas diminuiu, sugerindo a formação de cristalitos maiores e mais ordenados em temperaturas mais altas.

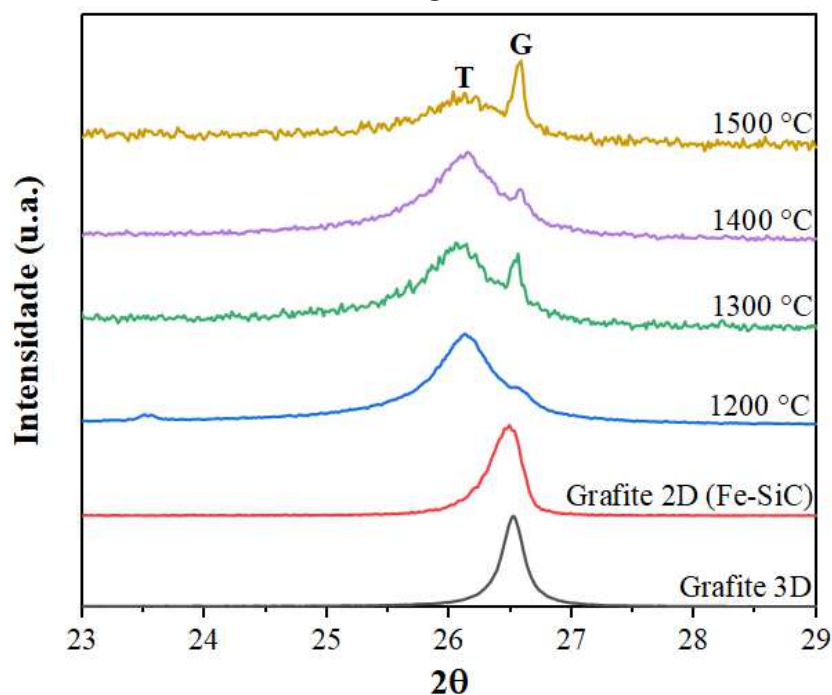
Comparando-se os dois CDCs, acredita-se que no caso do grafite derivado da reação entre Fe e SiC, por ocorrer em meio a uma matriz metálica capaz de solubilizar tanto o carbono quanto o silício, a mobilidade atômica é muito superior à do sistema Cr_3C_2 e B_4C . Além disso, o ferro é um conhecido catalizador da grafitação do carbono, o que pode favorecer a formação de grafite mais ordenado nesse material (HOEKSTRA et al., 2016; OYA; YAMASHITA; OTANI, 1979).

Foi realizado novamente o refinamento dos padrões de difração pelo método de Rietveld para quantificar a fração de cada estrutura nas partículas e as distâncias entre os planos 002 do grafite (d_{002}) já descontando os erros instrumentais. Os valores calculados estão

apresentados na Tabela 7, ela mostra que a $d_{(002)G}$ (referente ao pico G) do grafite 3D é de 3.35 Å, o que está de acordo com os valores da literatura. Já as $d_{(002)G}$ das partículas obtidas nesse trabalho são ligeiramente inferiores a 3.35 Å. Isso pode estar associado a possíveis imprecisões nas medidas e nos refinamentos, porém, pode estar associado também a presença de átomos de boro substitucionais na estrutura do grafite. Como os átomos de boro são menores que os de carbono, a $d_{(002)}$ de um grafite dopado com boro é menor que a do grafite puro (HAGIO; NAKAMIZO; KOBAYASHI, 1989; STADIE et al., 2017). Por fim, as $d_{(002)T}$ (referente ao pico T) das partículas de carbono são aproximadamente 3,40 Å, maiores que as $d_{(002)G}$ do grafite 3D e do grafite 2D derivado de Fe-SiC.

Além disso, como já foi possível ver visualmente, a fração de grafite turbostrático diminui com a temperatura de síntese. A quantificação demonstrou que ela é de aproximadamente 69 % para as partículas sintetizadas em 1200 °C e diminui para aproximadamente 37 % para as partículas sintetizadas em 1500 °C.

Figura 54 - Padrões de difração das partículas de carbono para o plano 002 do grafite.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 – Dados estruturais obtidos a partir dos padrões de difração.

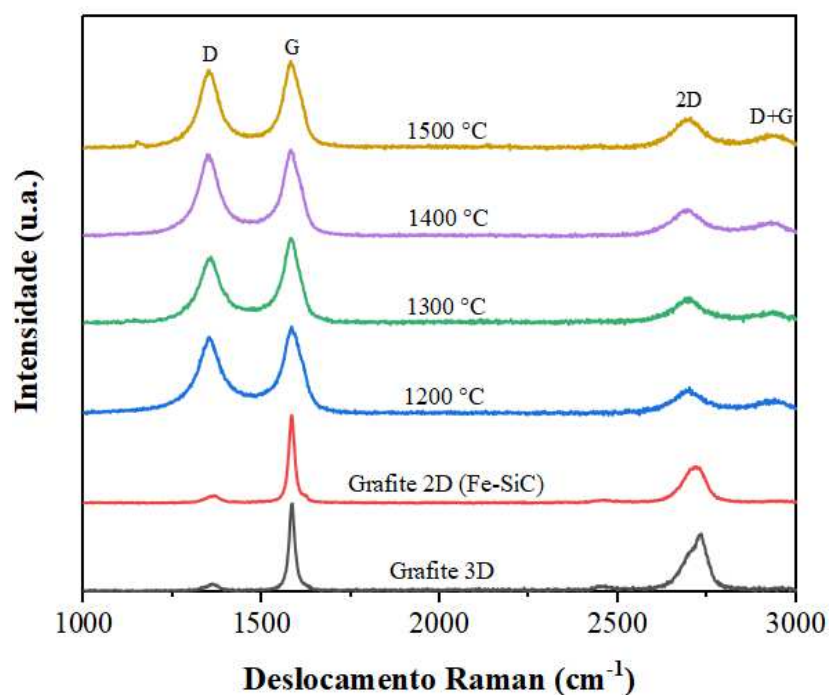
Amostra	$d_{(002)G}$ (Å)	$d_{(002)T}$ (Å)	Fração de $d_{(002)T}$ (% molar)
1200 °C	3,347	3,401	69,41
1300 °C	3,346	3,411	45,29
1400 °C	3,344	3,398	49,56
1500 °C	3,342	3,400	36,87
Grafite 2D (Fe-SiC)	3,355	-	0
Grafite 3D	3,350	-	0

Fonte: Próprio autor.

5.4.2.2 Espectroscopia Raman.

Na Figura 55 estão apresentados os espectros Raman das amostras. Os espectros apresentam as bandas normalmente observadas em materiais gráfiticos, isto é, as bandas D, G, 2D e D + G (CANÇADO et al., 2008).

Figura 55 - Espectros Raman das partículas de carbono.



Fonte: Próprio autor.

Uma análise mais detalhada das bandas de primeira ordem está apresentada na Figura 56, onde foi realizada a deconvolução das mesmas. A análise do espectro do material sintetizado em 1200 °C (típico para os carbonos derivados de Cr₃C₂-B₄C) mostra que entre as bandas D e G estão presentes outras bandas que apontam a presença de diferentes estruturas do carbono (Figura 56). A presença das bandas D1 em ~1360 cm⁻¹ e D2 em ~1620 cm⁻¹ (ajustadas com funções lorentzianas) indicam a presença de defeitos na estrutura no material, como defeitos de ponto e de borda. A banda G, em ~1580 cm⁻¹, também é ajustada com uma função lorentziana e é a única banda de primeira ordem observada em monocristais de grafite ((PIMENTA et al., 2007). Já a banda D3 em ~1520 cm⁻¹ aponta a presença de uma fração amorfa na estrutura, ela é ajustada com uma função gaussiana (SADEZKY et al., 2005).

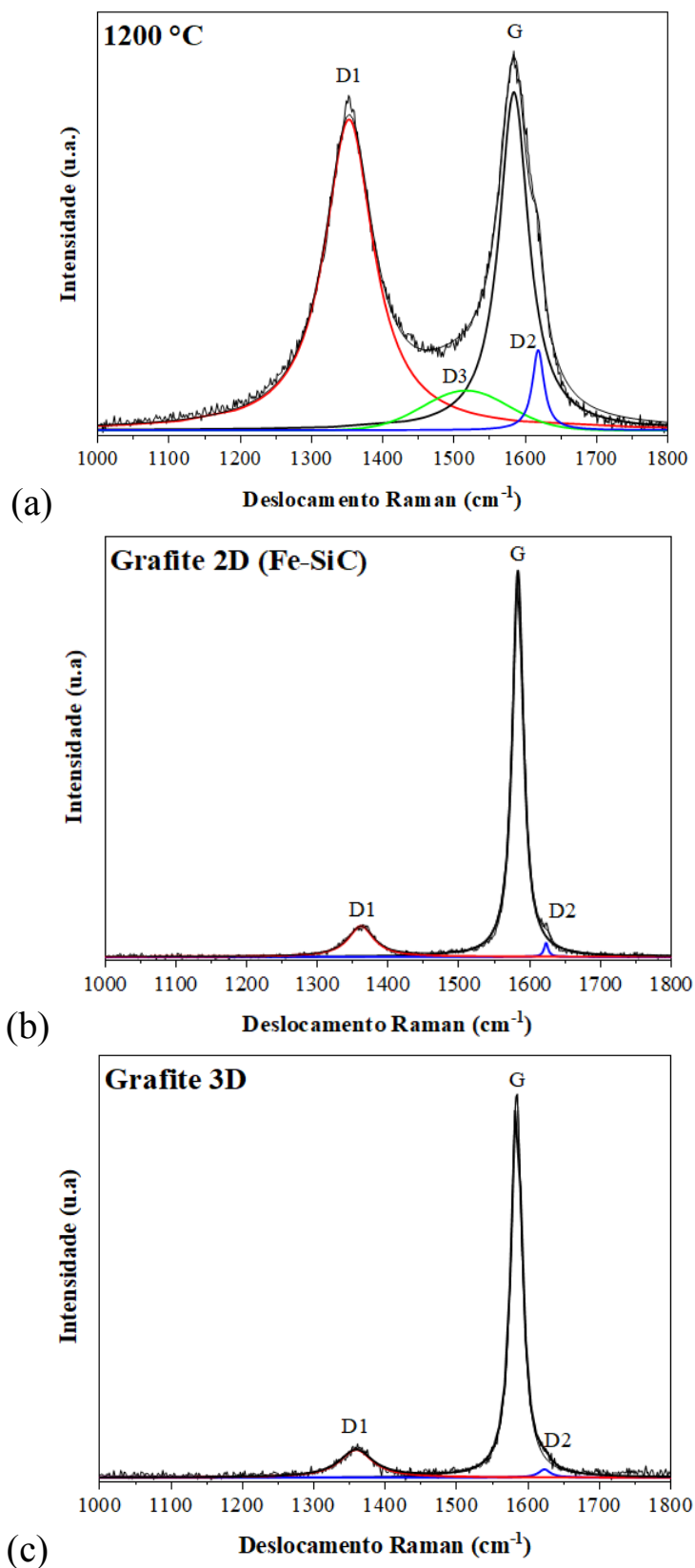
Os espectros de primeira ordem dos materiais de referência não apresentam a banda D3 (Figura 56b e c). Além disso, apresentam uma menor relação de intensidade entre as bandas D1 e G (I_D/I_G) (Tabela 8). Isso indica que esses materiais apresentam menor desordem cristalina e maior tamanho de cristalito que os materiais desenvolvidos neste trabalho (JORIO et al., 2011; PIMENTA et al., 2007). Outro fator de comparação entre os espectros é a largura a meia altura das bandas (FWHM), que são muito maiores para os carbonos desenvolvidos nesse trabalho. O maior FWHM das bandas também sugere maior grau de desordem na estrutura do carbono (JORIO et al., 2011).

Tabela 8 – Dados quantitativos das bandas de primeira ordem dos espectros Raman. Valores em (cm⁻¹).

Amostra	Banda D1		Banda G		I _D /I _G	Banda D2		Banda D3	
	Pos	FWHM	Pos	FWHM		Pos	FWHM	Pos	FWHM
1200 °C	1352	83,7	1583	50,1	0,92	1618	20,0	1516	141,8
1300 °C	1354	72,5	1580	45,2	0,81	1605	23,7	1510	132,2
1400 °C	1350	71,36	1581	46,9	1,01	1615	22,2	1510	128,3
1500 °C	1351	67,95	1582	50,2	0,91	1615	19,2	1516	126,2
Grafite 2D (Fe-SiC)	1361	43,9	1583	18,7	0,08	1623	7,3	-	-
Grafite 3D	1360	40,0	1584	18,8	0,08	1628	13,8	-	-

Fonte: Próprio autor.

Figura 56 - Bandas de primeira ordem dos espectros Raman das partículas. (a) Carbono derivado de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ sintetizado em $1200\text{ }^\circ\text{C}$, (b) Grafite derivado de Fe-SiC e (c) Grafite 3D mineral.



Fonte: Próprio autor.

As deconvoluções das bandas de segunda ordem estão apresentadas na Figura 57. Elas mostram que a banda 2D do material sintetizado em 1200 °C e a do Grafite 2D são ajustadas com apenas uma função lorentziana. Isso sugere que esses materiais possuem maior grau de desordem no eixo c da estrutura do grafite (d_{002}), ou seja, se tratam de grafites com estrutura turbostrática, que também podem ser chamados de Grafites 2D (FERRARI; ROBERTSON, 2001; JORIO et al., 2011). Já a banda do Grafite 3D é ajustada com duas funções lorentzianas, neste caso identificadas como bandas 3D₁ e 3D₂. Isso indica que este grafite possui maior ordenamento no eixo c, ou seja, trata-se realmente de um grafite 3D.

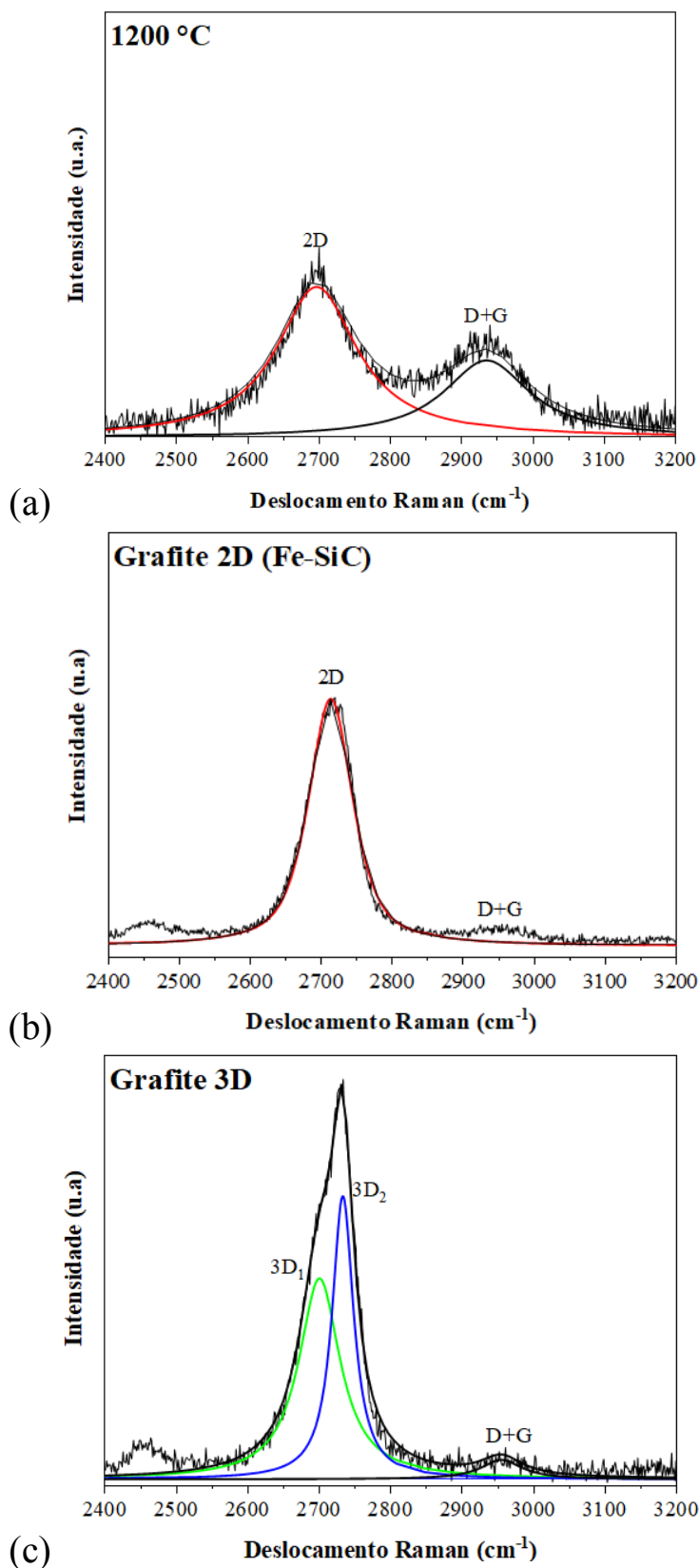
Os valores quantitativos apresentados na Tabela 9 mostram que a larguras a meia altura (FWHM) das bandas 2D dos carbonos diminuem sutilmente com o aumento da temperatura de síntese, o que sugere maior ordenamento no eixo c do grafite. Porém eles ainda são muito superiores a FWHM do Grafite 2D derivado de Fe-SiC ($\sim 74 \text{ cm}^{-1}$). Como referência, a FWHM da banda 2D do grafeno unicamada é $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$, valores maiores que esse também são indicadores de que o carbono é um grafite 2D turbostrático (FERRARI; BASKO, 2013).

Tabela 9 – Dados quantitativos das bandas de segunda ordem dos espectros Raman. Valores em (cm^{-1}).

Amostra	Banda 2D		Banda 3D ₁		Banda 3D ₂	
	Pos	FWHM	Pos	FWHM	Pos	FWHM
1200 °C	2697	102,7	-	-	-	-
1300 °C	2695	100,8	-	-	-	-
1400 °C	2692	101,7	-	-	-	-
1500 °C	2695	96,6	-	-	-	-
Grafite 2D (Fe-SiC)	2713	74,4	-	-	-	-
Grafite 3D	-	-	2700	70,2	2733	36,5

Fonte: Próprio autor.

Figura 57 - Bandas de segunda ordem dos espectros Raman das partículas. (a) Carbono derivado de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ sintetizado em $1200\text{ }^\circ\text{C}$, (b) Grafite 2D derivado de Fe-SiC e (c) Grafite 3D mineral.



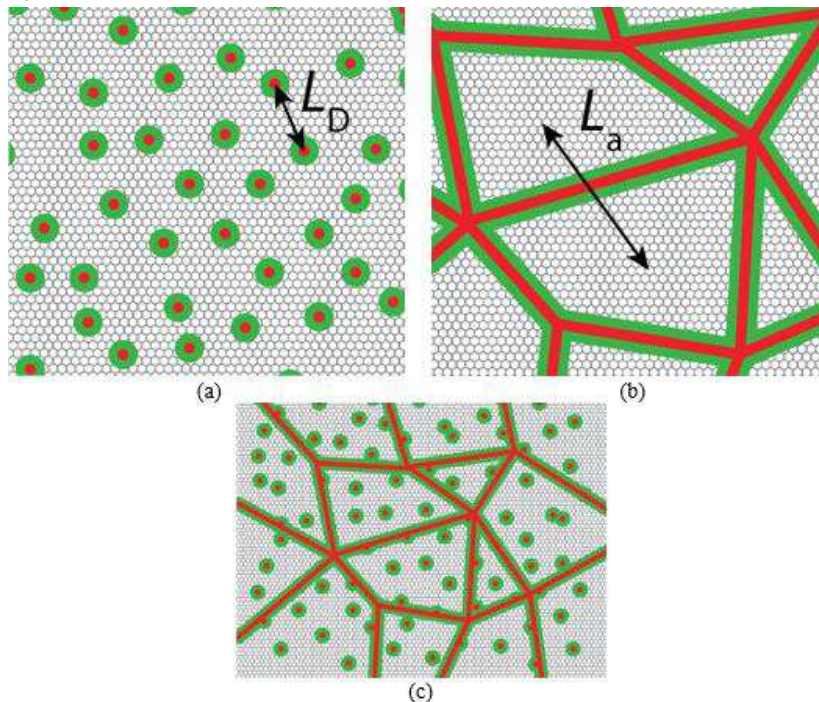
Fonte: Próprio autor.

Outro aspecto dos espectros Raman dos carbonos derivados de $B_4C-Cr_3C_2$ é a maior intensidade da banda presente em $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$. Ela também é uma banda induzida pela desordem e está associada com um modo de combinação das bandas D e G. Por esse motivo, ela é chamada de banda D+G (PIMENTA et al., 2007).

Com base nos padrões de difração de raio-x, que mostraram uma maior cristalinidade do grafite com o aumento da temperatura de síntese, esperava-se diferenças mais evidentes nos espectros Raman, por ela ser uma técnica que costuma ser muito sensível a alterações estruturais do carbono. Os padrões de difração mostraram maior ordenamento no eixo c da estrutura do grafite com o aumento da temperatura de síntese (maior intensidade do pico $d_{(002)G}$), porém as intensidades das bandas de desordem dos espectros Raman continuam altas até para a amostra sintetizada em $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Essas maiores intensidades podem estar associadas a presença em grande quantidade de defeitos na estrutura, como defeitos de ponto (poros, dopantes e contaminantes) e defeitos de linha (principalmente contornos de cristalito), como apresentado na Figura 58.

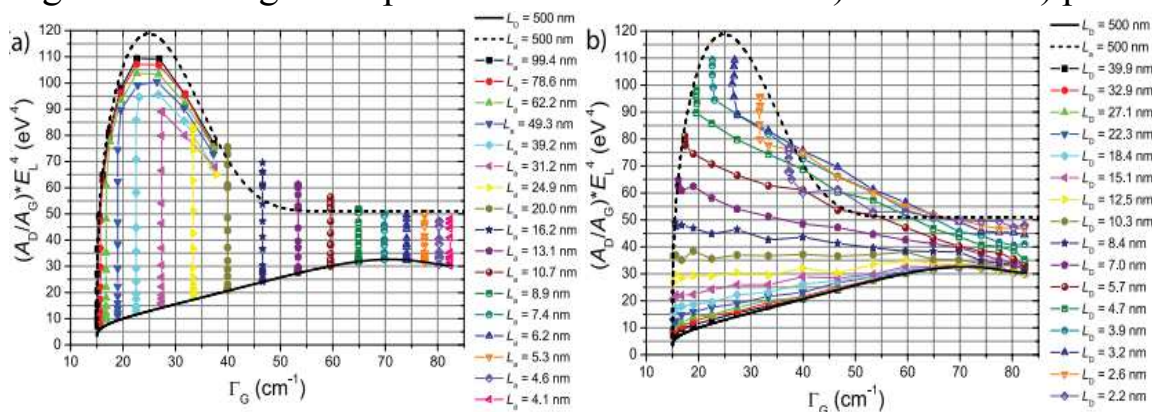
Atualmente é possível quantificar esses defeitos a partir de espectros Raman, com o método desenvolvido recentemente por CANÇADO et al. (2017). A partir desse método é possível quantificar a distância média entre os defeitos de pontos (L_D na Figura 58a) e com isso pode-se calcular a densidade de defeitos de ponto (σ) pela relação $\sigma = 1/(L_D)^2$. Além disso pode-se calcular a distância média entre os defeitos de linha (L_a na Figura 58b), que corresponde ao tamanho médio de cristalito do material. Para isso, é necessário calcular a relação $(A_D/A_G)*E_L^4$, onde A_D e A_G são as áreas das bandas D e G, respectivamente, e a FWHM da banda G (Γ_G). A partir desses valores pode-se obter a L_D e a L_a diretamente a partir dos diagramas da Figura 61 ou então pode-se calcular os valores com o modelo disponível no trabalho de CANÇADO et al. (2017). A segunda opção foi a utilizada neste trabalho e os valores foram calculados a partir de 3 espectros por condição.

Figura 58 - Ilustração de um grafite com: a) defeitos pontuais, b) defeitos de linha e c) ambos.



Fonte: Adaptado de (CANÇADO et al., 2017).

Figura 59 – Diagramas para cálculo de defeitos de a) linha e de b) ponto.



Fonte: (CANÇADO et al., 2017).

Os valores calculados estão apresentados na Figura 60. Primeiramente, os carbonos derivados de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ apresentam tamanho de cristalito muito menores que os materiais de referência, sendo que o grafite 3D é o que apresenta maior tamanho de cristalito dentre as amostras analisadas. Não há diferença considerável no tamanho de cristalito com a temperatura de síntese, todos os carbonos desenvolvidos neste trabalho apresentam tamanho de cristalito entre 10 e 15 nm, ou seja,

eles podem ser considerados carbonos nanoestruturados, como pode ser visto na Figura 60a.

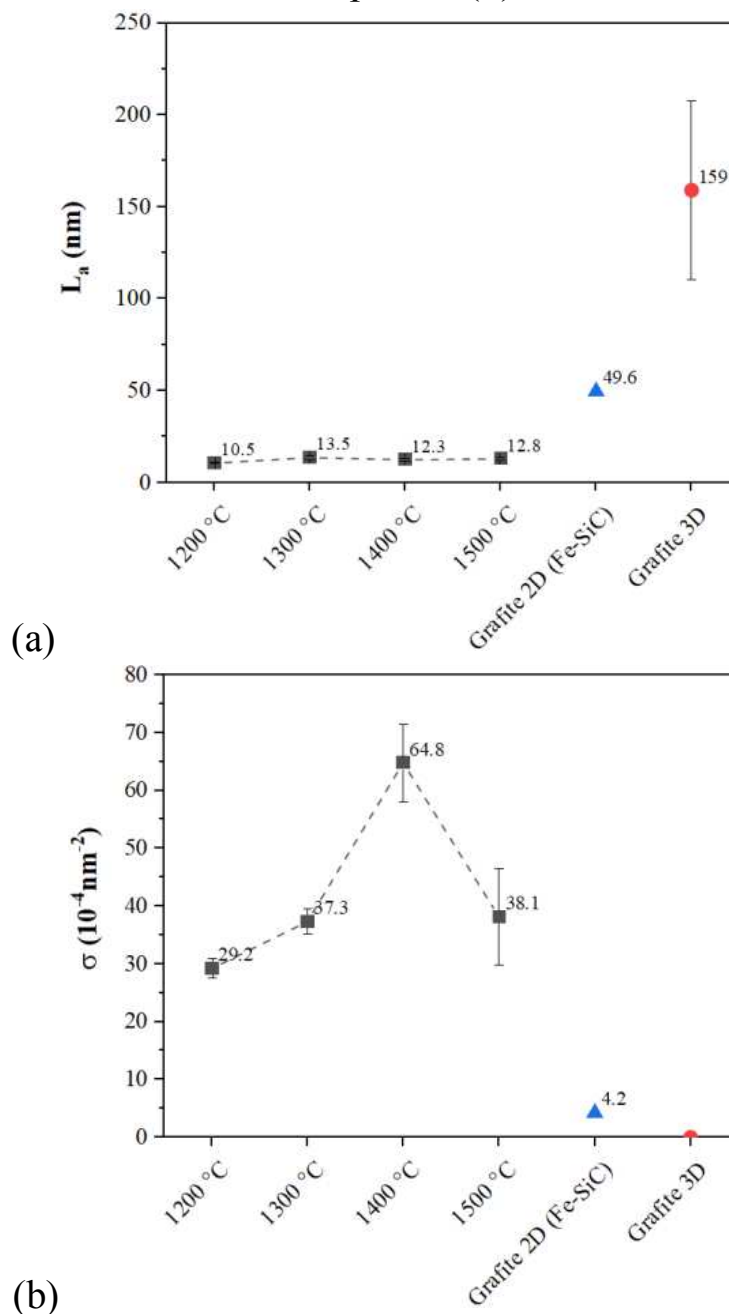
No entanto, pode-se observar uma grande diferença na densidade de defeitos de ponto com a temperatura de síntese (Figura 60b). Observa-se, primeiramente, um aumento de aproximadamente 2x na densidade de defeitos de ponto com o aumento na temperatura de síntese de 1200 para 1400 °C. Isso significa que a distância média entre defeitos (L_D) é de aproximadamente 20,4 nm para as amostras sintetizadas em 1200 °C e de aproximadamente 12,4 nm para as amostras sintetizadas em 1400 °C. A densidade de defeitos de ponto desses materiais é muito superior à dos materiais de referência, mesmo a do grafite 2D derivado de Fe-SiC, que também é considerado um material nanoestruturado. Já o grafite 3D apresenta densidade de defeitos próxima de 0 nesse modelo.

Considerando-se que os defeitos de ponto são compostos principalmente por vacâncias presentes das estruturas do carbono. É possível que nos carbonos derivados de $B_4C-Cr_3C_2$, essas vacâncias sejam formadas pelo fluxo de átomos de B e Cr para as regiões de formação dos boretos, que deixam espaços vazios na estrutura do carbono. Além disso, esse fluxo pode gerar um fluxo contrário de vacâncias para interior das estruturas de carbono, em um mecanismo semelhante ao observado na interdifusão de ligas metálicas (efeito Kirkendall (A.D. SMIGELSKAS; KIRKENDALL, 1947)).

Como pode ser visto na Figura 37, há grande variação na fração dos boretos CrB e CrB_2 para os materiais reagidos entre as temperaturas de 1200 e 1400 °C. Isso indica que a reação ainda está evoluindo nesta faixa de temperatura e conseqüentemente, considerando os mecanismos citados acima, há um aumento no número de vacâncias presentes na estrutura do carbono com o aumento da temperatura de síntese entre 1200 e 1400 °C.

Porém, observa-se que não há grande variação da fração de fases entre as temperaturas de 1400 e 1500 °C e que há uma redução considerável na densidade de defeito de pontos entre essas temperaturas. Isso sugere que na temperatura de 1500 °C, devido a maior mobilidade atômica nessa temperatura, a reação entre os carbeto finaliza mais rapidamente e ocorre uma redução na densidade de defeitos de ponto pelo coalescimento desses defeitos e pelo aumento da cristalinidade do grafite.

Figura 60 – Valores quantitativos dos defeitos estruturais das amostras calculados a partir dos espectros Raman: a) Tamanho médio de cristalito (L_a) e b) Densidade de defeitos de pontos (σ)



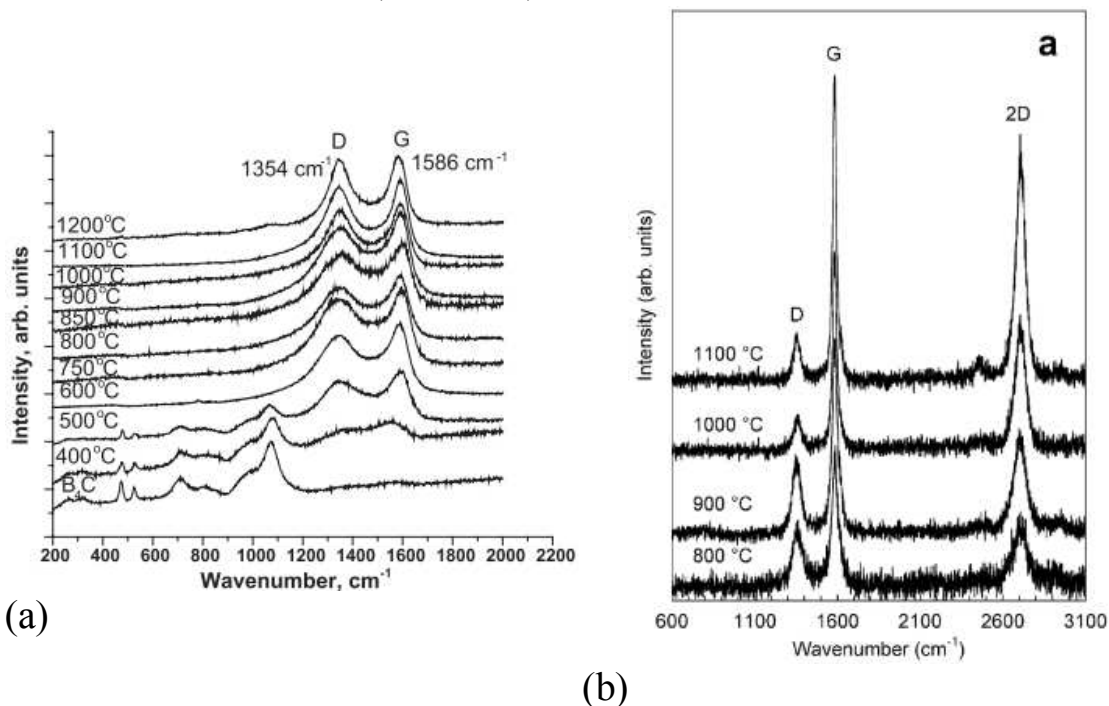
Fonte: Próprio Autor.

Para comparação, a Figura 61 apresenta os espectros de CDCs dos mesmos carbetos utilizados produzidos por cloração. Os espectros mostram que os CDCs de B_4C (Figura 61a) são muito mais desordenados que os CDCs de Cr_3C_2 (Figura 61b) sintetizados nas mesmas temperaturas, devido a maior relação I_D/I_G dos espectros dos CDCs de B_4C .

Os espectros dos materiais desenvolvidos neste trabalho são mais semelhantes aos espectros dos CDCs de B_4C . Além da maior desordem cristalina, há a hipótese de que esses materiais possuam átomos estranhos na sua estrutura. Principalmente o boro, que é um elemento que possui solubilidade nas estruturas de carbono (AGNOLI; FAVARO, 2016). Vários trabalhos recentes estão demonstrando também que é possível se obter CDCs dopados com boro e outros elementos metálicos via cloração e outras técnicas de dissociação de carbetos (KOU et al., 2017, 2018; VINEESH et al., 2015).

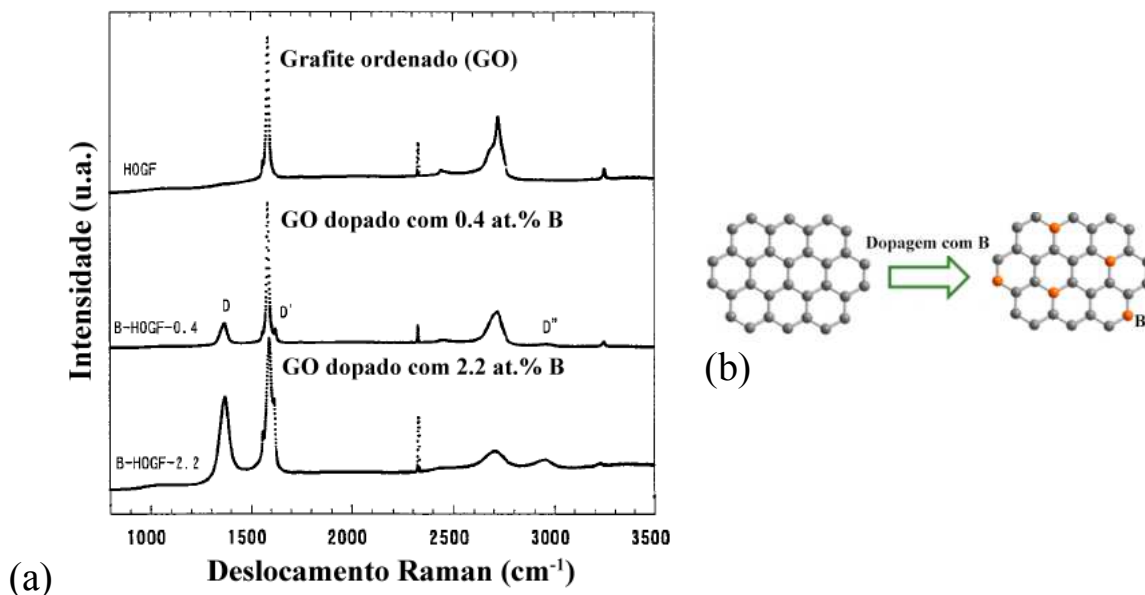
Espectros Raman de grafites dopados com boro são semelhantes aos obtidos nesse trabalho e aos de CDCs de B_4C , como apresentado na Figura 62. O aumento da intensidade da banda D para o grafite dopado com boro, neste caso, é causado pela presença de átomos substitucionais de boro na estrutura do grafeno (Figura 62b), pois a maior distância das ligações B-C também alteram a simetria da estrutura hexagonal da rede de carbono, da mesma forma que outros defeitos cristalinos (HISHIYAMA et al., 2001; KIM et al., 2012).

Figura 61 – Espectros Raman de CDCs produzidos por cloração a partir dos mesmos carbetos: a) B_4C e b) Cr_3C_2 .



Fonte: a) (DASH; NIKITIN; GOGOTSI, 2004) b) (THOMBERG et al., 2011).

Figura 62 – a) Espectros Raman de grafites dopados com boro. b) Exemplo da estrutura de uma folha de grafeno dopada com boro.



Fonte: (HISHIYAMA et al., 2001).

5.4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

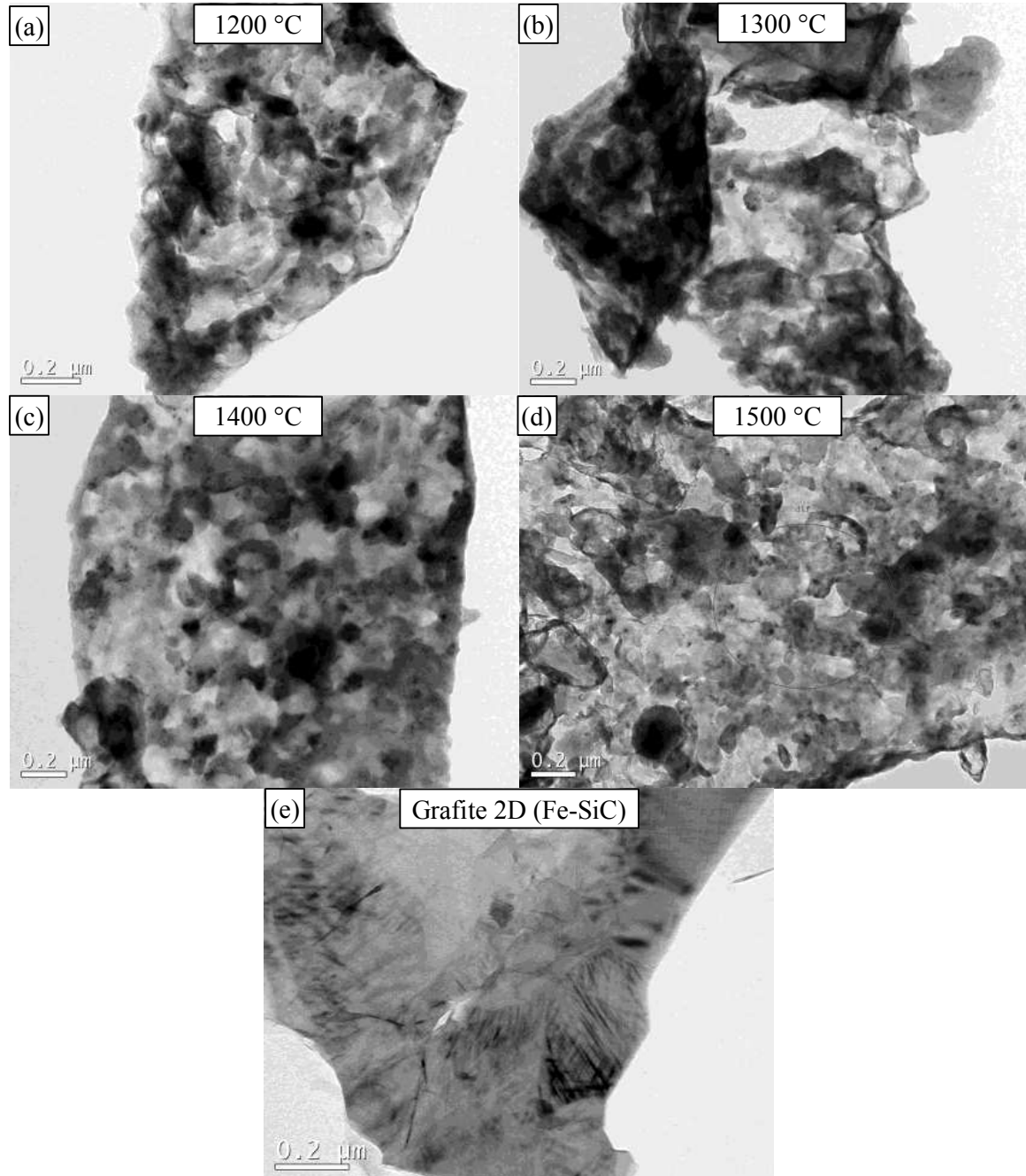
Os aspectos das partículas observados no microscópio eletrônico de transmissão estão apresentados na Figura 63. As partículas de carbono derivadas de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ apresentam, de maneira geral, um aspecto bastante semelhante entre si (Figura 63a a Figura 63d), que difere bastante do aspecto de uma partículas de grafite 2D derivada de Fe-SiC.

Enquanto a partícula derivada de Fe-SiC tem aspecto de uma folha densa, as partículas derivadas de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-B}_4\text{C}$ apresentam uma estrutura interna muito mais irregular e complexa, que pode estar associada a porosidade interna do material obtida após a extração química, como foi visto na microscopia eletrônica de varredura (Figura 50). A imagem mostra que essa estrutura aparentemente se estende até o interior das partículas, o que seria o motivo da maior área de superfície específica dessas partículas.

A Figura 64b apresenta o padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) de uma partícula sintetizada em 1200 °C. Observa-se que o padrão SAED apresenta padrões na forma de anéis, cuja indexação apresenta compatibilidade com o padrão de difração do grafite. Esse tipo de padrão com anéis difusos indica a presença de cristalitos nanométricos e que o material possui elevada desordem cristalina, possivelmente com a presença de estrutura turbostrática e/ou com a presença estruturas lamelares de grafite aleatoriamente rotacionadas e

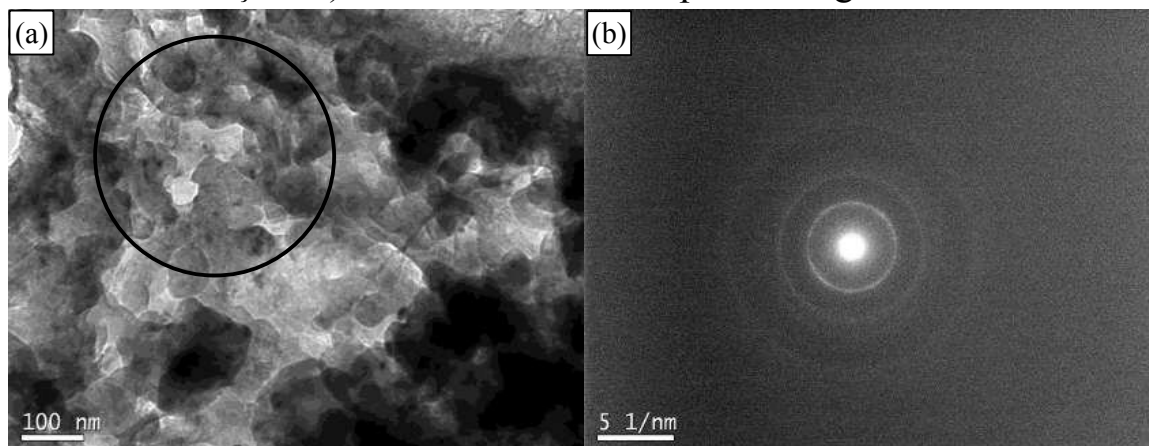
transladadas umas em relação às outras (ESTES et al., 2019).

Figura 63 – Imagem de MET das partículas de carbono sintetizadas em diferentes temperaturas em comparação com grafite 2D derivado de SiC.



Fonte: Próprio autor.

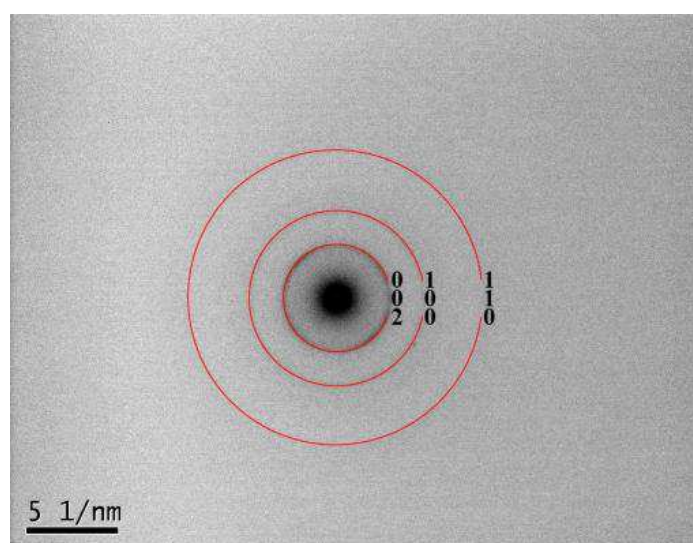
Figura 64 – MET de partícula sintetizada em 1200 °C. a) região onde foi realizada difração. b) Padrão SAED da respectiva região.



Fonte: Próprio autor.

A indexação do padrão mostra que as posições dos anéis coincidem com as posições dos planos 002, 100 e 110 do grafite (Figura 65). As medidas feitas no espaço recíproco e convertidas para o espaço real estão apresentadas na Tabela 10. A medida mostra que essa região possui um espaçamento interplanar para o plano 002 da ordem de 0,347 nm, o que está de acordo com os padrões de DRX e confirma que esse grafite possui um d_{002} superior ao do grafite cristalino.

Figura 65 – Indexação do padrão SAED de uma partícula sintetizada em 1200 °C.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 - Espaçamentos d_{hkl} medidos a partir de padrão SAED para partícula sintetizada em 1200 °C.

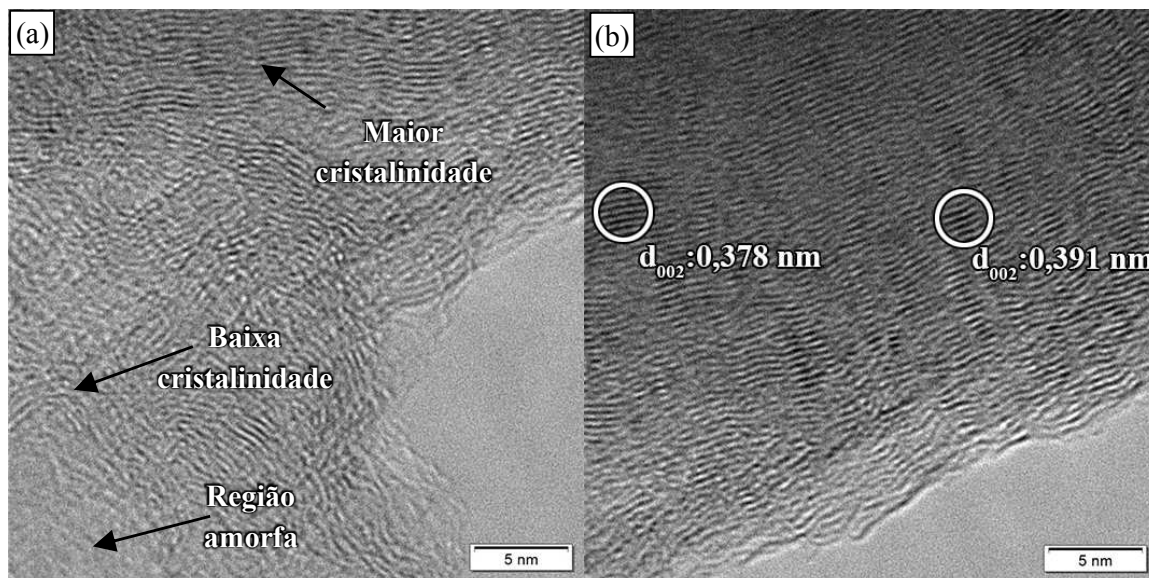
(hkl)	Medido 1200 °C (d) nm	Tabelado Grafite (d) nm
(002)	0,3476	0,3348
(100)	0,2110	0,2127
(110)	0,1234	0,1228

Fonte: Próprio autor.

A imagem de MET de alta resolução de diferentes regiões de uma partícula sintetizada em 1200 °C está apresentada na Figura 66. A partir do MET de alta resolução é possível visualizar e mensurar as distâncias interplanares de diferentes regiões da estrutura das partículas de carbono.

Na Figura 66a, é possível identificar diferentes estruturas no material, incluindo regiões de carbono amorfo, regiões de baixa cristalinidade e regiões com estruturas lamelares. Essas estruturas lamelares não são de longo alcance e se apresentam na forma de estruturas “onduladas” que se estendem em uma direção da partícula. Esse tipo de estrutura também é característica de um grafite com estrutura turbostrática (SERIN et al., 2000; WELZ; MCNALLAN; GOGOTSI, 2006). Observa-se que nessas regiões as distâncias interplanares são até maiores que as distâncias médias observadas nos padrões de difração de raios-x e de elétrons, com distâncias interplanares em torno de 0,378 nm e de até 0,391 nm para a região da Figura 66b.

Figura 66 – MET de alta resolução de diferentes regiões de uma partícula sintetizada em 1200 °C.

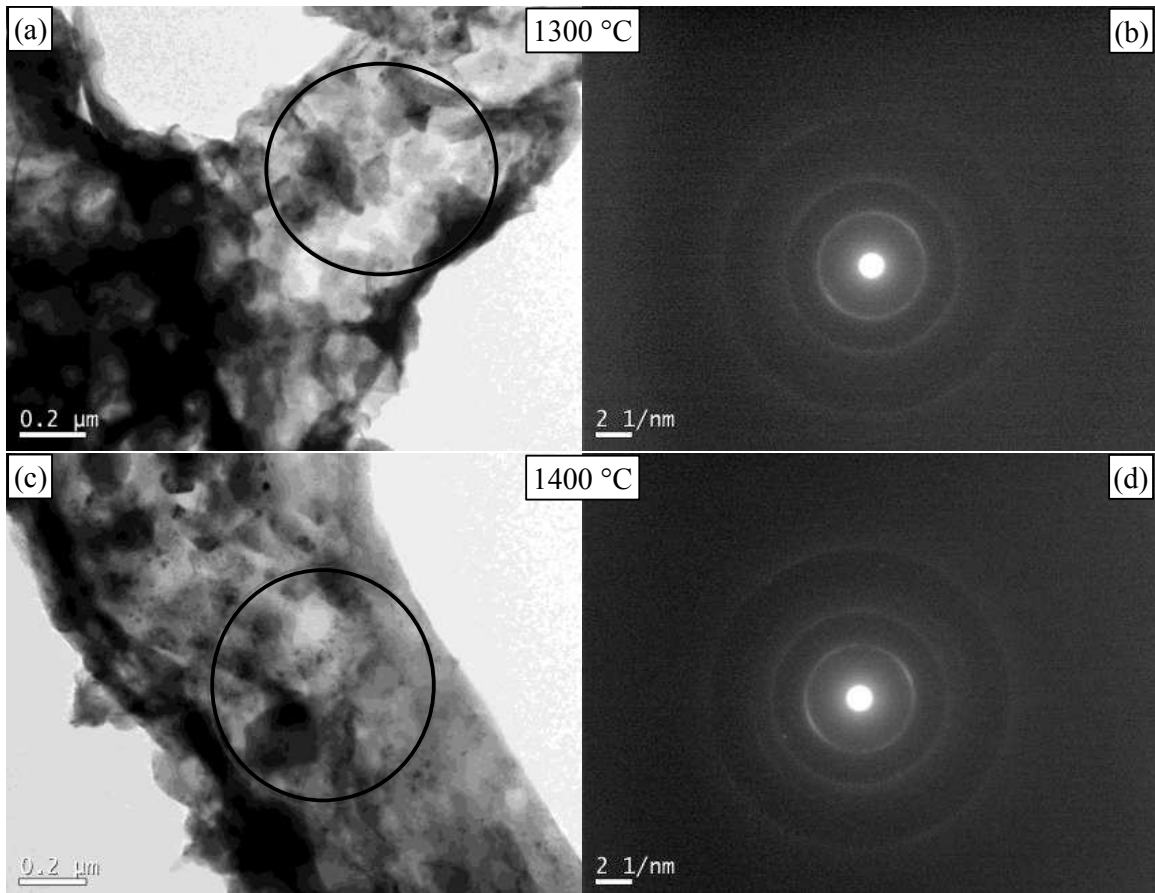


Fonte: Próprio autor.

As partículas sintetizadas em 1300 e 1400 °C apresentaram estruturas bastante semelhantes com as observadas na partícula sintetizada em 1200 °C, conforme pode ser visto na Figura 67. Os padrões de difração também apresentam anéis difusos, tanto para a amostra sintetizada em 1300 °C (Figura 67b) quando para amostra sintetizada em 1400 °C (Figura 67d), o que indica que esses materiais apresentam elevada desordem cristalina.

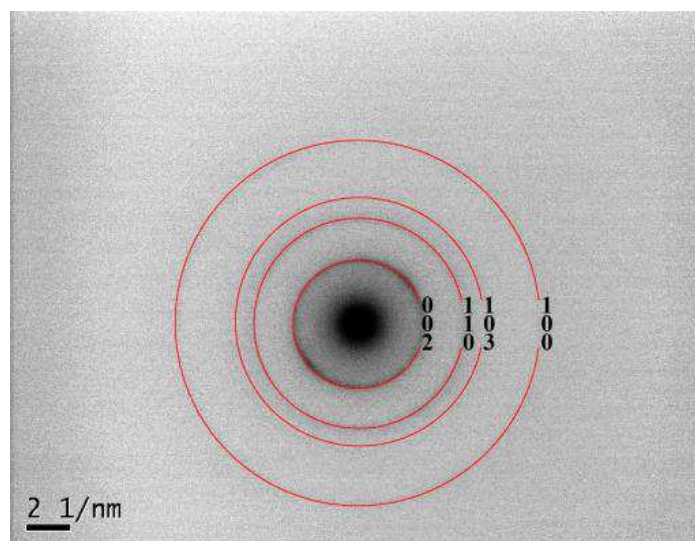
A indexação dos padrões mostra que as posições dos anéis coincidem com as posições dos planos 002, 100, 103 e 110 do grafite (Figura 68). As medidas feitas no espaço recíproco e convertidas para o espaço real estão apresentadas na Tabela 11. Ela mostra novamente que os valores obtidos novamente coincidem com os medidos a partir dos padrões DRX dos respectivos materiais. Para as regiões analisadas, foram medidas distâncias interplanares para o plano $\bar{0}02$ levemente inferiores para a partícula sintetizada em 1400 °C.

Figura 67 – MET de partículas sintetizadas. a) 1300 °C - Região onde foi realizada difração e b) respectivo padrão SAED. c) 1400 °C - Região onde foi realizada difração e d) respectivo padrão SAED.



Fonte: Próprio autor.

Figura 68 - Indexação do padrão SAED de uma partícula sintetizada em 1300 °C.



Fonte: Próprio autor.

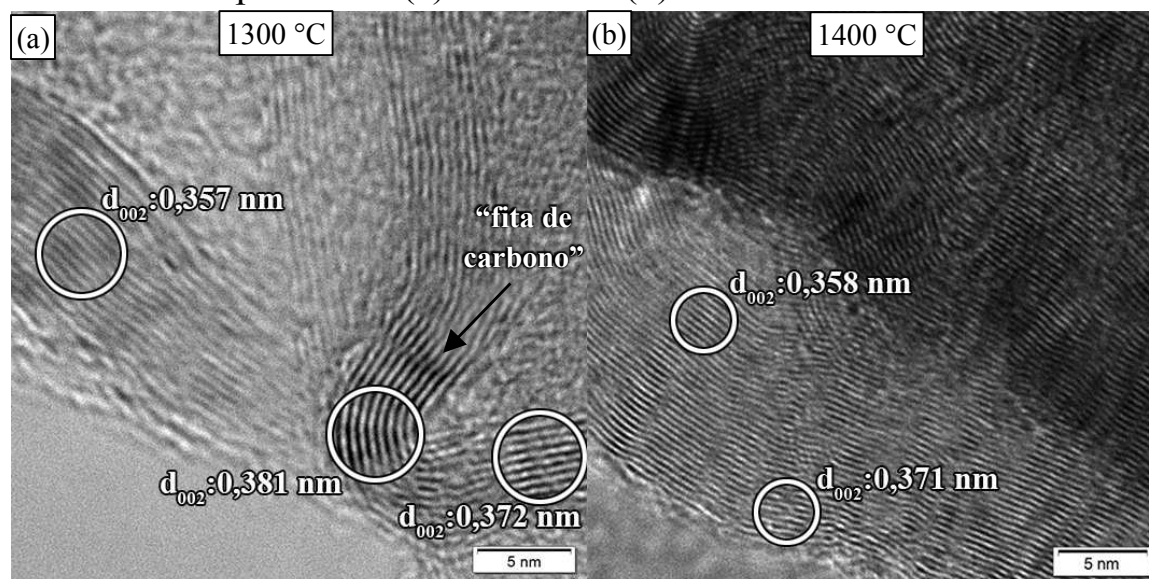
Tabela 11 - Espaçamentos d_{hkl} medidos a partir de padrões SAED para partículas sintetizadas em 1300 e 1400 °C.

(hkl)	Medido 1300 °C (d) nm	Medido 1400 °C (d) nm	Tabelado Grafite (d) nm
(002)	0,3452	0,3413	0,3348
(100)	0,2109	0,2093	0,2127
(103)	0,1664	0,1680	0,1539
(110)	0,1212	0,1208	0,1228

Fonte: Próprio autor.

Em algumas regiões das partículas, como observado na Figura 69a, foram observadas estruturas lamelares do tipo “fita”. Elas são estruturas gráficas que apresentam curvaturas formadas durante o processo de grafitação do carbono. Elas são estruturas mais ordenadas de curto ou médio alcance com a orientação paralela ao eixo c do grafite. Esse tipo de estrutura já foi observada anteriormente em CDCs derivados de SiC produzidos por cloração (WELZ; MCNALLAN; GOGOTSI, 2006). Nas partículas sintetizadas em 1300 e 1400 °C, estruturas lamelares mais ordenadas e de maior alcance foram encontradas com maior facilidade, com regiões com d_{002} de aproximadamente 0,358 nm para amostra sintetizada em 1400 °C, por exemplo (Figura 69b).

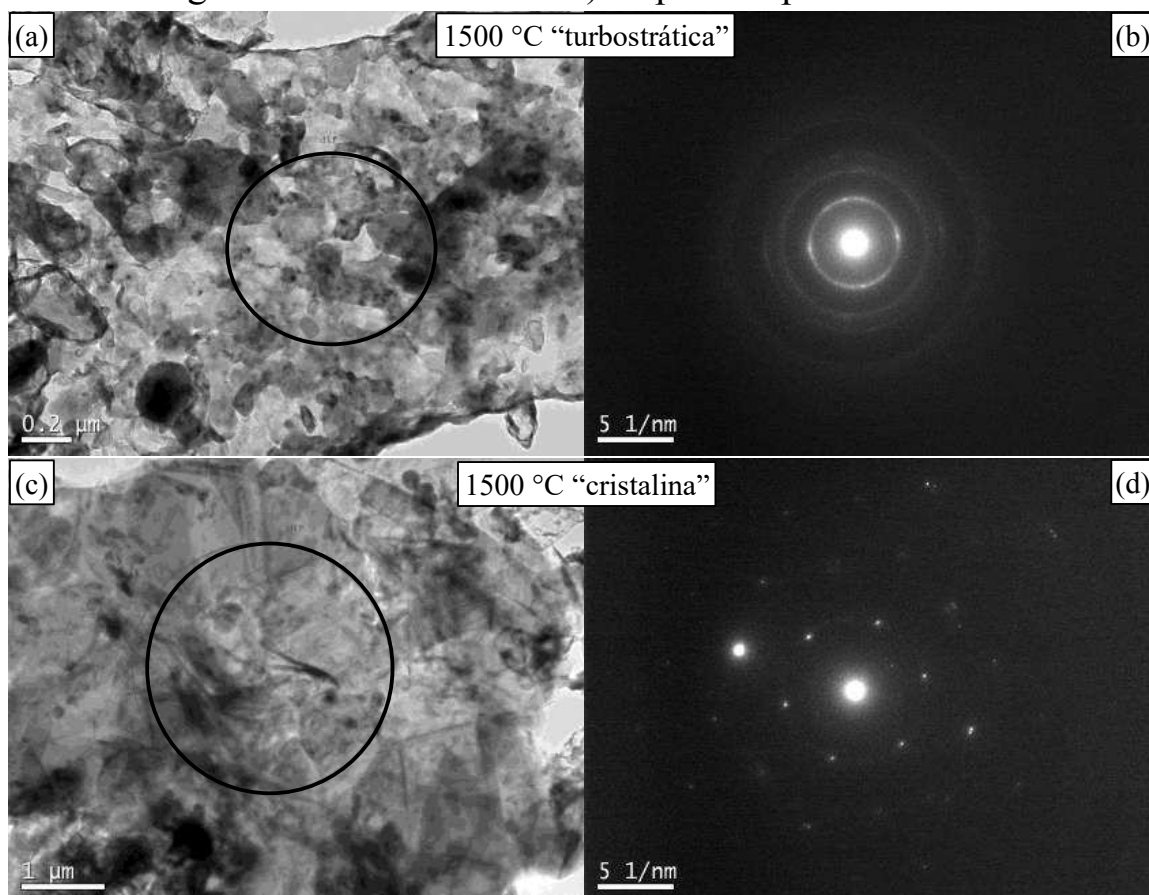
Figura 69 – MET de alta resolução de partículas sintetizadas em diferentes temperaturas: (a) 1300 °C e (b) 1400 °C.



Fonte: Próprio autor.

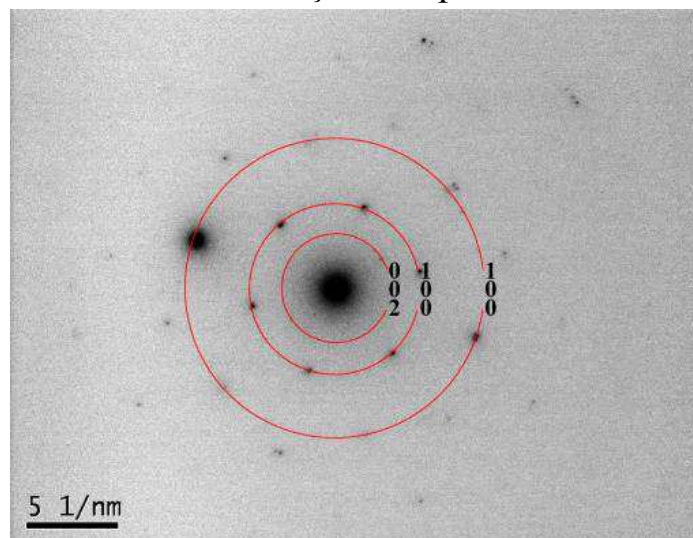
Já para as partículas sintetizadas em 1500 °C foram observadas partículas com características diferentes. Primeiramente, observou-se partículas com aspecto semelhante as demais partículas sintetizadas, com padrão SAED na forma de anéis difusos, conforme pode ser observado na Figura 70b. Essa partícula foi identificada como “turbostrática”. No entanto, encontrou-se regiões nas partículas com aspecto mais próximo do observado para a partícula derivada de Fe-SiC (Figura 70c). O padrão SAED dessas partículas apresenta ao mesmo tempo anéis e pontos bem definidos (Figura 70d). Isso indica que o material possui maior grau de cristalinidade, com presença de cristalitos maiores e mais ordenados. A indexação do padrão SAED demonstra que o material também é grafitico, apresentando os mesmos planos cristalinos observados anteriormente (Figura 71). Essas partículas foram identificadas como “cristalinas”.

Figura 70 – MET de partículas sintetizadas em 1500 °C. a) Partícula com menor grau de cristalinidade e b) respectivo padrão SAED. c) Partícula com maior grau de cristalinidade e d) respectivo padrão SAED.



Fonte: Próprio autor.

Figura 71 - Padrão SAED de partícula sintetizada em 1500 °C com maior grau de cristalinidade e identificação dos planos cristalinos.



Fonte: Próprio autor.

A medida dos padrões, apresentadas na Tabela 12, mostra que a distância interplanar para o plano 002 da partícula cristalina é bastante semelhante ao valor tabelado para o grafite, estando de acordo com as medidas obtidas a partir do “pico G” do padrão DRX desse material. Uma vez que esse material realmente apresenta maior quantidade de grafite cristalino, foi mais fácil identificar essas regiões nas partículas sintetizadas nessa temperatura.

Tabela 12 - Espaçamentos d_{hkl} medidos a partir de padrões SAED para partículas sintetizadas em 1500 °C.

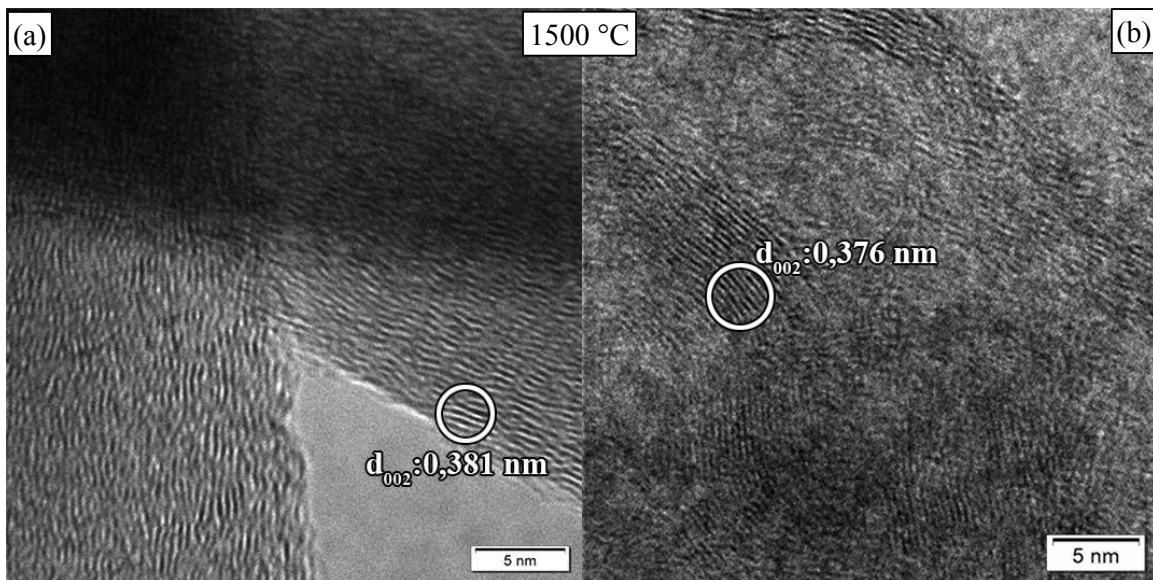
(hkl)	Medido 1500 °C “Turbostrática” (d) nm	Medido 1500 °C “Cristalina” (d) nm	Tabelado Grafite (d) nm
(002)	0,3436	0,3331	0,3348
(100)	0,2104	0,2162	0,2127
(110)	0,1219	0,1234	0,1228

Fonte: Próprio autor.

No MET de alta resolução foi possível observar apenas regiões mais desordenadas, referente a fração turbostrática das estruturas das partículas, que novamente apresentaram estruturas lamelares onduladas com distâncias interplanares superiores a 0,37 nm (Figura 72). Devido a espessura das partículas, não era possível obter imagens de melhor

qualidade do interior das partículas, isto é, foi possível obter imagens das estruturas apenas nas bordas, o que limitou a análise dessas partículas no qual o centro apresentava maior grau de cristalinidade.

Figura 72 – MET de alta resolução de diferentes partículas sintetizadas em 1500 °C.



Fonte: Próprio autor.

5.5 ETAPA 4 - Avaliação do desempenho tribológico das partículas de carbono

5.5.1 Impregnadas em aço sinterizado (a seco).

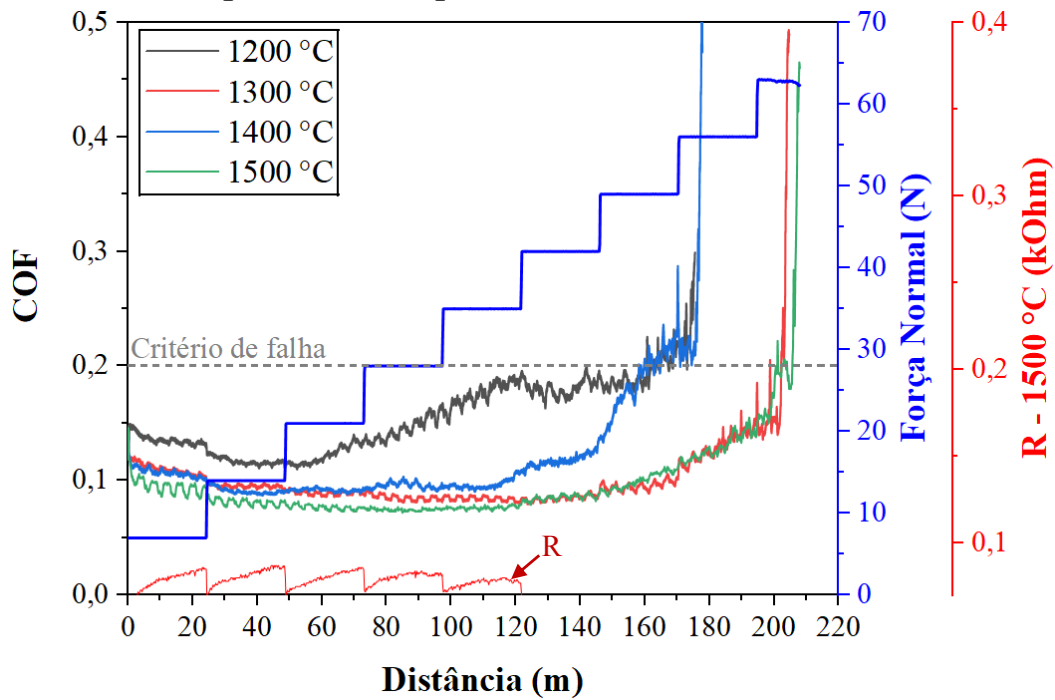
O aspecto das amostras de aço sinterizado impregnadas com as partículas de carbono já foi apresentado na Figura 47, onde pôde-se observar que toda a porosidade aberta das amostras foi preenchida com as partículas de carbono desenvolvidas. Os típicos comportamentos tribológicos dessas amostras durante os ensaios de durabilidade estão apresentadas na Figura 73. Os ensaios demonstraram que todas as partículas de carbono são capazes de proporcionar baixo atrito ao sistema tribológico. Obteve-se coeficientes de atrito (COF) de até 0,07 durante o regime de lubricidade ($COF < 0,2$).

Os resultados mostram que o desempenho tribológico é superior para as amostras sintetizadas em temperaturas acima de 1200 °C. Elas apresentaram menor coeficiente de atrito durante o regime de lubricidade e maior durabilidade, de acordo com o critério de falha apresentado na Figura 73. Por exemplo, um ensaio da amostra com partículas sintetizadas em 1200 °C falhou com carga de 49 N após 167,7 m de deslizamento, apresentando durabilidade de 8217 N.m. Já um ensaio da amostra com partículas sintetizadas em 1500 °C falhou com carga de 63 N após 205,4 m de deslizamento, apresentando durabilidade de 12940 N.m.

Na Figura 73 também está apresentado o comportamento da resistência de contato (R) para o ensaio com as partículas sintetizadas em 1500 °C. O comportamento é típico de materiais autolubrificantes durante ensaios de durabilidade. No início do ensaio há o aumento da resistência de contato, que está associado a formação de uma tribocamada isolante elétrica na interface do contato tribológico. A cada aumento na força normal há uma redução brusca na resistência, que aumenta novamente com a renovação da tribocamada. Quando não há renovação da tribocamada isolante ($R = 0$), o atrito começa a subir até a falha do teste.

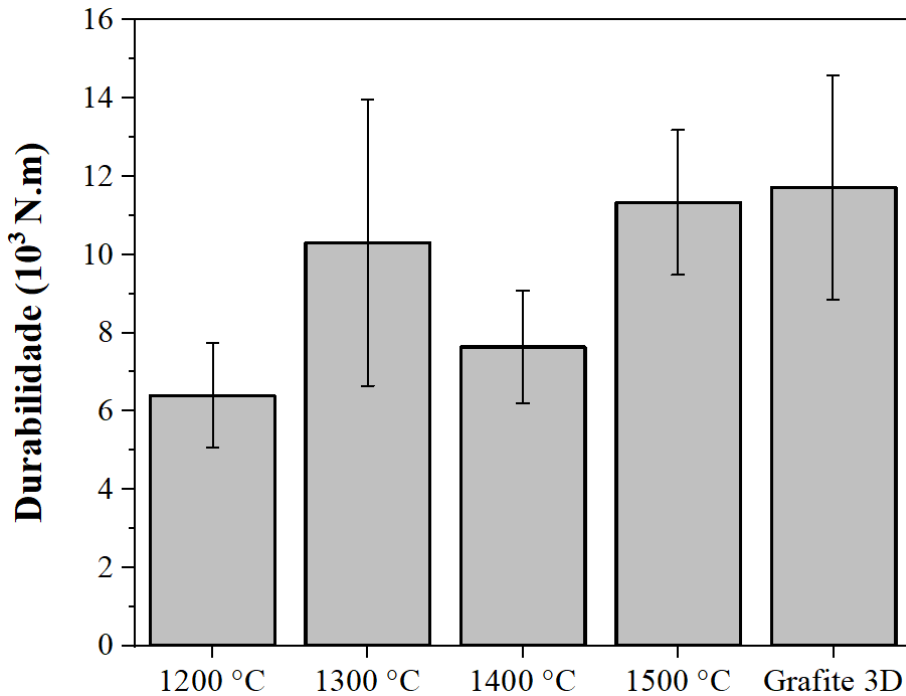
A Figura 74 apresenta os valores de durabilidade dos sistemas. Ela mostra que há um aumento no valor médio da durabilidade com o aumento da temperatura de síntese. Sendo que a amostra sintetizada em 1500 °C apresentou a mesma durabilidade das amostras com grafite 3D.

Figura 73 – Comportamento típico durante os ensaios de durabilidade.



Fonte: Próprio autor.

Figura 74 - Durabilidade dos sistemas nos ensaios de durabilidade.

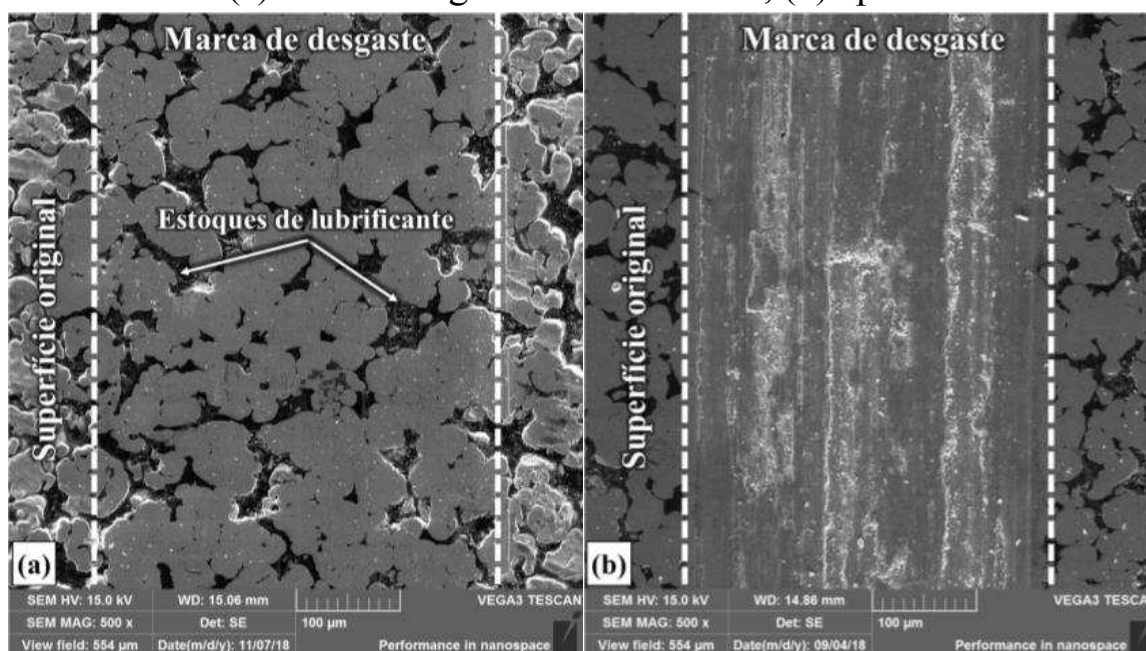


Fonte: Próprio Autor

Imagens das pistas de desgaste estão apresentadas na Figura 75. Elas representam o comportamento típico das amostras durante os ensaios de durabilidade. Durante o regime de lubricidade (Figura 75a), os estoques

de lubrificante na pista de desgaste permanecem abertos. Já no momento da falha, todos os estoques na pista estão fechados (Figura 75b). Esse mecanismo já é conhecido e é típico de aços sinterizados autolubrificantes. O mecanismo sugere que as partículas de lubrificante são parcialmente removidas dos reservatórios e permanecem na interface durante o regime de lubricidade, formando uma tribocamada protetora que reduz o coeficiente de atrito. Enquanto os estoques de lubrificante estão abertos, eles atuam como um suprimento de lubrificante sólido para o contato, o que contribui para manter o sistema nesse regime. Quando os estoques de lubrificante são fechados, a tribocamada começa a se degradar e o coeficiente de atrito começa a subir, até que ocorre a falha do ensaio (DE MELLO et al., 2017).

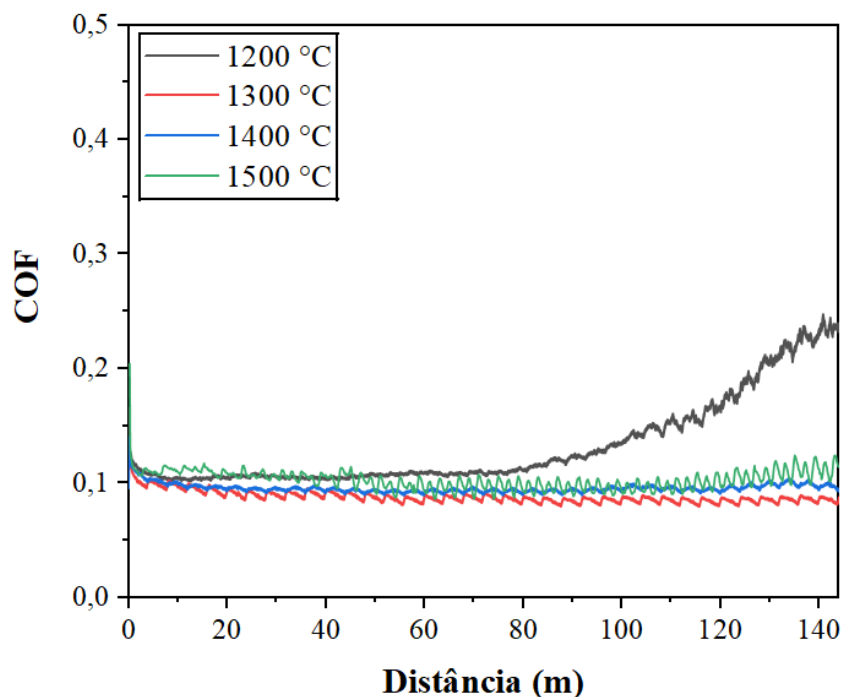
Figura 75 – Aspectos típicos das pistas de desgaste durante ensaio de durabilidade: (a) Durante regime de lubricidade, (b) após falha.



Fonte: Próprio autor.

Com base nos ensaios de durabilidade e alguns ensaios preliminares, ficou definido que 14 N seria a carga utilizada para os ensaios tribológicos com carga constante. A Figura 76 apresenta o comportamento típico das amostras desses ensaios. A amostra com partículas sintetizadas em 1200 °C não manteve o atrito baixo durante todo o ensaio, já as demais condições promoveram baixo coeficiente de atrito durante todo o ensaio.

Figura 76 – Comportamento típico dos sistemas durante os ensaios sob carga constante.

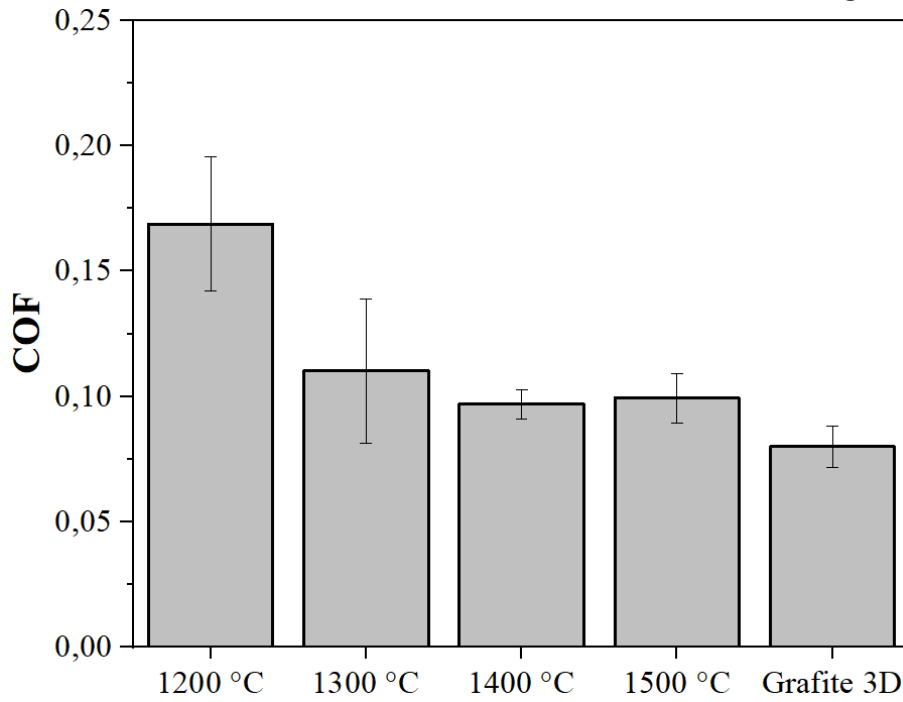


Fonte: Próprio autor.

A Figura 77 apresenta os valores de coeficientes de atrito obtidos a partir cada sistema. As partículas sintetizadas em 1400 e 1500 °C promoveram os menores coeficientes de atrito dentre os materiais desenvolvidos nesse trabalho e, como já indicado anteriormente, as sintetizadas em 1200 °C promoveram o coeficiente de atrito mais alto. No entanto, os coeficientes de atrito médios foram levemente superiores aos obtidos com o grafite 3D, o que inicialmente não era esperado. Observa-se também que há uma tendência de diminuição do coeficiente de atrito com a maior cristalinidade do material.

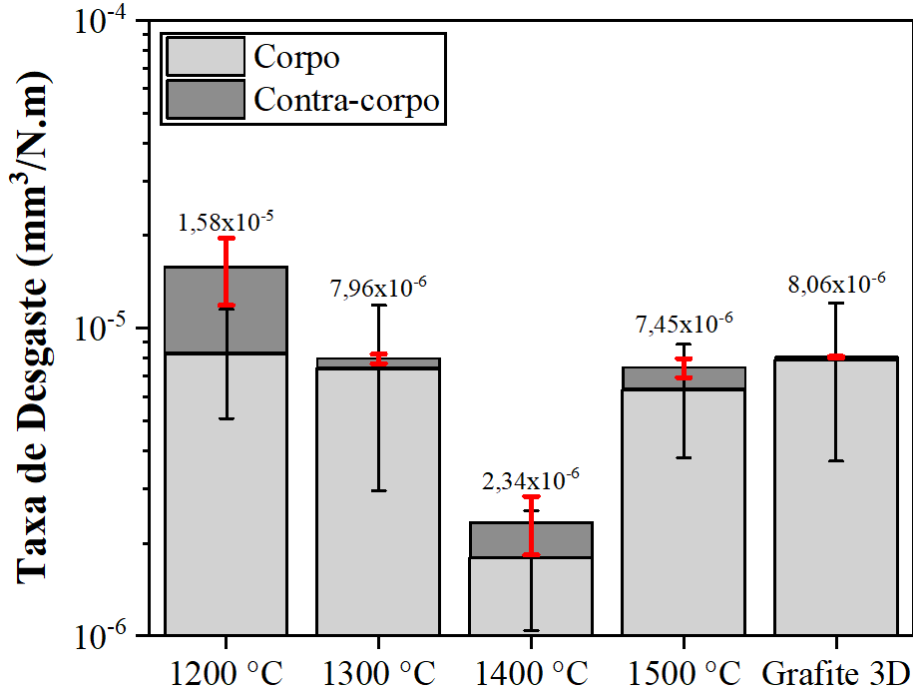
As taxas de desgaste dos sistemas estão apresentadas na Figura 78. Nota-se que a taxa de desgaste do sistema com as partículas sintetizadas em 1400 °C foi muito inferior as demais, cerca de 70 % menor que a taxa de desgaste do sistema com grafite 3D, mesmo promovendo maior coeficiente de atrito médio.

Figura 77 – Coeficientes de atrito médio dos sistemas sob carga constante



Fonte: Próprio autor.

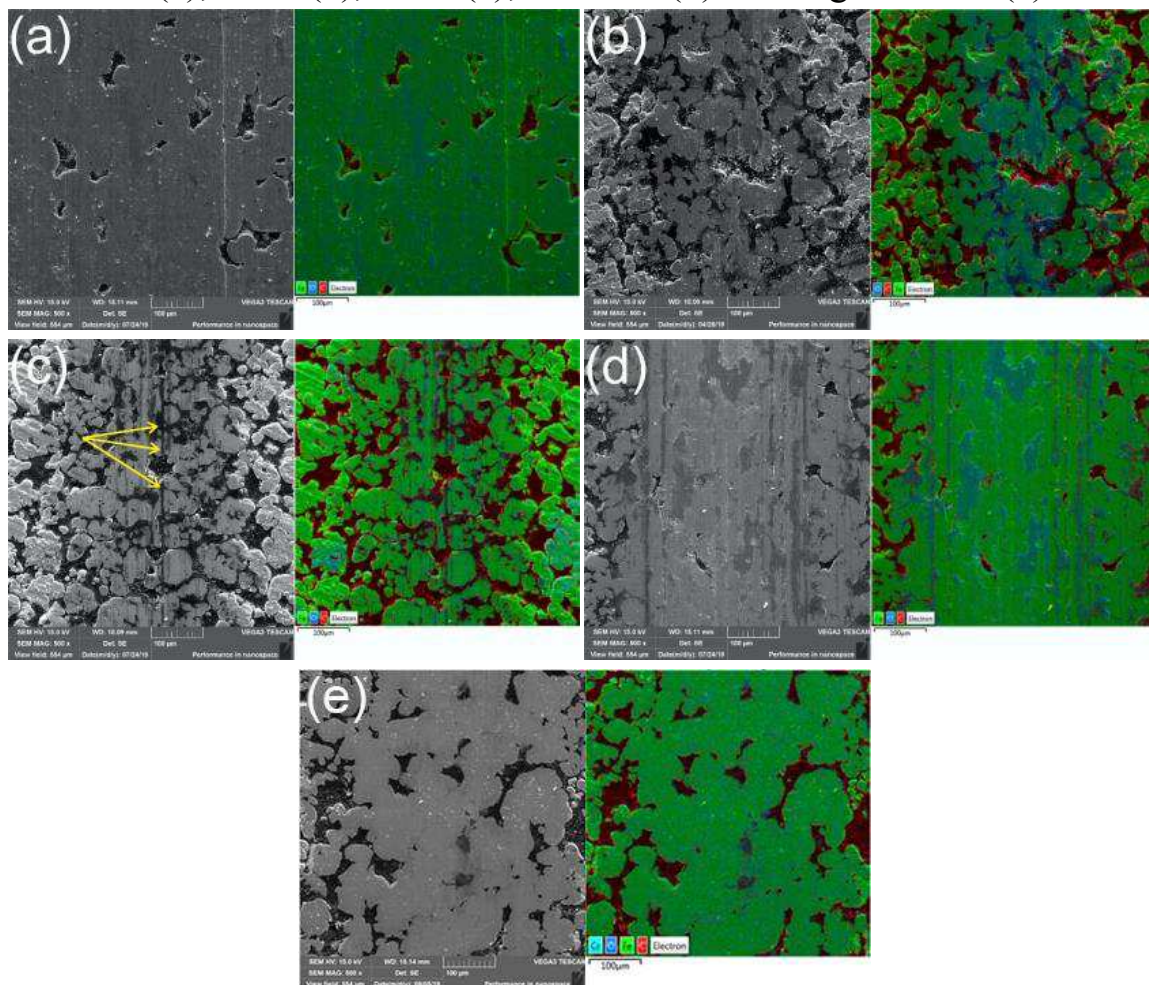
Figura 78 - Taxas de desgaste dos sistemas sob carga constante.



Fonte: Próprio autor.

Para entender a diferença no comportamento tribológico exibido pelas diferentes partículas, as pistas de desgaste após testes com carga constante foram observadas por MEV e analisadas usando mapas elementares (Figura 79).

Figura 79 - Aspectos das pistas de desgaste e mapas elementares após ensaios de desgaste das amostras impregnadas com partículas sintetizadas em 1200 (a), 1300 (b), 1400 (c), 1500 °C (d) e com grafite 3D (e).



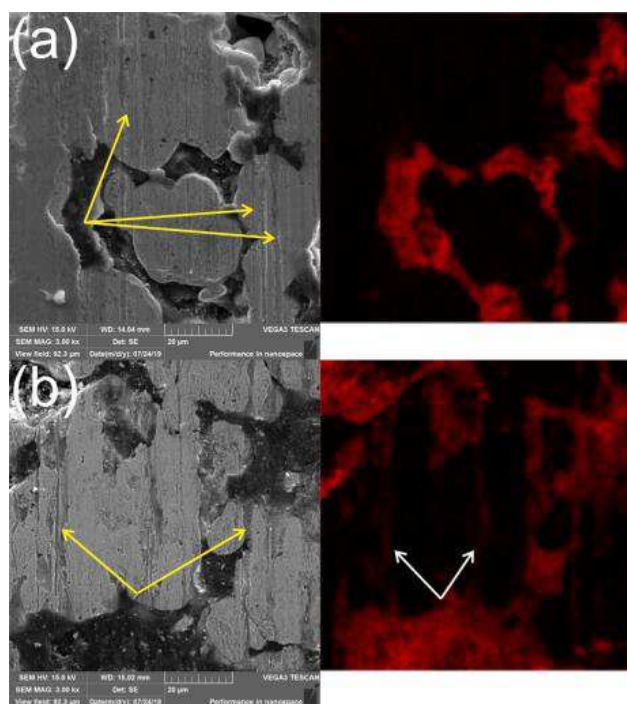
Fonte: Próprio autor e (ARAYA, 2020).

Pode-se observar que as pistas de desgaste de amostras impregnadas com as partículas sintetizadas em 1200 e 1500 °C (Figura 79a e d) tiveram a maioria de seus poros fechados no final do teste, já a pista com grafite 3D teve os poros parcialmente fechados. Acredita-se que o pior desempenho tribológico das partículas sintetizadas em 1200 °C esteja relacionado principalmente a pureza deste material, no qual foi

identificada maior presença de contaminantes até por DRX (Figura 43). As partículas de material não reagido, de maior dureza, podem atuar como partículas de desgaste, aumentando o atrito e o desgaste do sistema.

As amostras com partículas sintetizadas em 1300 e 1400 °C (Figura 79b e c) tiveram as menores taxas de desgaste e permaneceram com a maioria de seus poros abertos no final do teste. A amostra com a menor taxa de desgaste apresenta marcas de abrasão dentro das faixas de desgaste (apontadas pelas setas amarelas na Figura 79c). Para entender a diferença no desempenho tribológico promovido pelas partículas sintetizadas em 1300 e 1400 °C, imagens ampliadas e mapas de carbono das pistas de desgaste estão apresentadas na Figura 80.

Figura 80 - Imagem ampliada e mapas de carbono das pistas de desgaste de amostras impregnadas com partículas sintetizadas em 1300 (a) e 1400 °C (b).



Fonte: Próprio autor e (ARAYA, 2020).

As setas amarelas na Figura 80 mostram marcas de abrasão presentes nas pistas de desgaste de ambas as amostras. Elas podem estar relacionadas a presença dos pequenos contaminantes, que foram observados na Figura 42, ou podem estar atribuídas a formação de detritos abrasivos durante os ensaios. Ao comparar as Figura 80a e b, é perceptível

que resta menos grafite nos poros das amostras impregnadas com as partículas sintetizadas em 1300 °C. No geral, as pistas de desgaste das amostras impregnadas com as sintetizadas em 1400 °C permaneceram com poros cheios de partículas, que estavam disponíveis no nível da superfície (setas brancas). Por esse motivo, as diferenças no comportamento tribológico entre as partículas sintetizadas em 1300 e 1400 °C podem ser explicadas pela distribuição das partículas nas pistas de desgaste, pois as sintetizadas em 1400 °C promoveram menores coeficiente de atrito e taxas de desgaste e apresentam mais carbono no interior dos poros e no nível da superfície.

Esses resultados indicaram que, apesar da cristalinidade do carbono desempenhar um papel fundamental no comportamento tribológico, ela não é a única variável a ser considerada. Há uma série de outros fatores que podem contribuir para o desempenho tribológico dessas partículas nessa aplicação, como a facilidade dessas partículas saírem dos estoques e irem para contato e as características da tribocamada formada. Só foi possível descobrir isso após o desenvolvimento desta etapa do trabalho em parceria com o trabalho de ARAYA (2020), pois anteriormente não era possível padronizar a composição da matriz do material para comparar o desempenho das diferentes estruturas de carbono. O resultado que mais aproximava dessa condição era o que havia sido mostrado na Figura 10, porém havia diferenças consideráveis na distribuição dos estoques de lubrificante e na composição das matrizes metálicas.

No entanto, ainda é possível que a menor taxa de desgaste das partículas sintetizadas em 1400 °C indique que este material represente um “ponto ótimo” da proporção entre a fração de carbono turbostrático e da fração de carbono cristalino ou de outras características químicas que possam promover o melhor desempenho observado. Ainda é necessário realizar uma análise mais profunda das tribocamadas e possivelmente será necessário realizar mais ensaios para tentar identificar os mecanismos específicos dessa condição, o que foge ao escopo deste trabalho.

Outro fator importante que pode ser avaliado no futuro é a atmosfera utilizada nos ensaios tribológicos. Por exemplo, o desempenho tribológico do grafite melhora consideravelmente com a presença de umidade na atmosfera. Em atmosferas secas, inertes ou vácuo o

coeficiente de atrito promovido pelo grafite sobe para até 0,5 e a taxa de desgaste sobe rapidamente. Já alguns DLCs, que apresentam carbono amorfo na estrutura, promovem coeficiente de atrito de 0,15 ao ar úmido e de até 0,02 em nitrogênio seco (ERDEMIR, 2000). É possível que as diferentes partículas com diferentes características estruturais apresentem melhor desempenho em algumas condições específicas e pior desempenho em outras. Essa questão ainda precisa ser estudada, mas as características estruturais das partículas obtidas trouxeram mais flexibilidade para se selecionar o material com estrutura mais adequada para determinada aplicação tribológica.

5.5.2 Como aditivo de óleo lubrificante (preliminar)

A primeira avaliação realizada foi em relação a avaliação visual da estabilidade das suspensões de óleo POE contendo 0,05 wt.% de diferentes partículas de carbono. Os resultados preliminares surpreenderam, pois, as partículas de carbono derivadas de $B_4C-Cr_3C_2$ apresentaram estabilidade muito superior à do grafeno e do grafite derivado de Fe-SiC. Como pode ser observado na Figura 81, mesmo após 30 dias em repouso, as partículas de carbono desenvolvidas neste trabalho permaneceram estáveis no óleo, enquanto as demais partículas decantaram completamente.

Figura 81 - Estabilidade de suspensões de óleo POE contendo diferentes partículas de carbono.

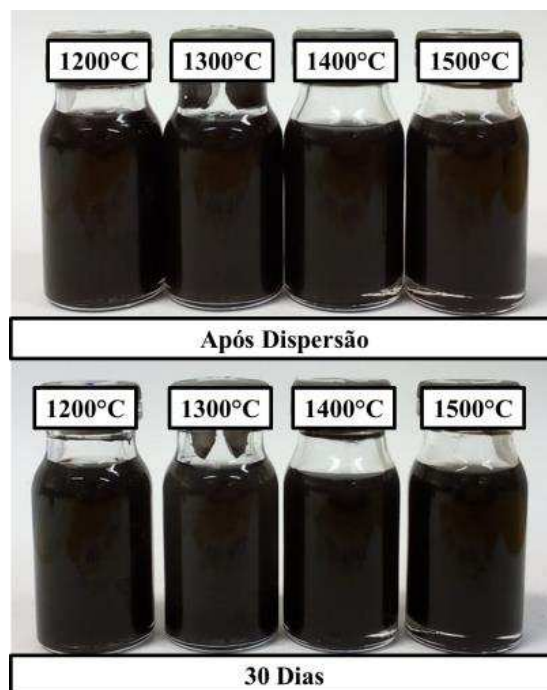


Fonte: Próprio autor.

Ao comparar a estabilidade das partículas sintetizadas em diferentes temperaturas no mesmo óleo (Figura 82), não foi possível diferenciar a

estabilidade delas visualmente, pois todas permaneceram estáveis no período avaliado. Após a avaliação visual, foi realizada a avaliação quantitativa através da centrifuga analítica. Os ensaios de estabilidade de alta duração permitem avaliar a estabilidade das suspensões de forma muito mais rápida que testes convencionais e definir o tempo de prateleira dessas suspensões (shelf-life).

Figura 82 - Estabilidade de suspensões de óleo POE contendo partículas derivadas de $B_4C-Cr_3C_2$ sintetizadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Próprio autor.

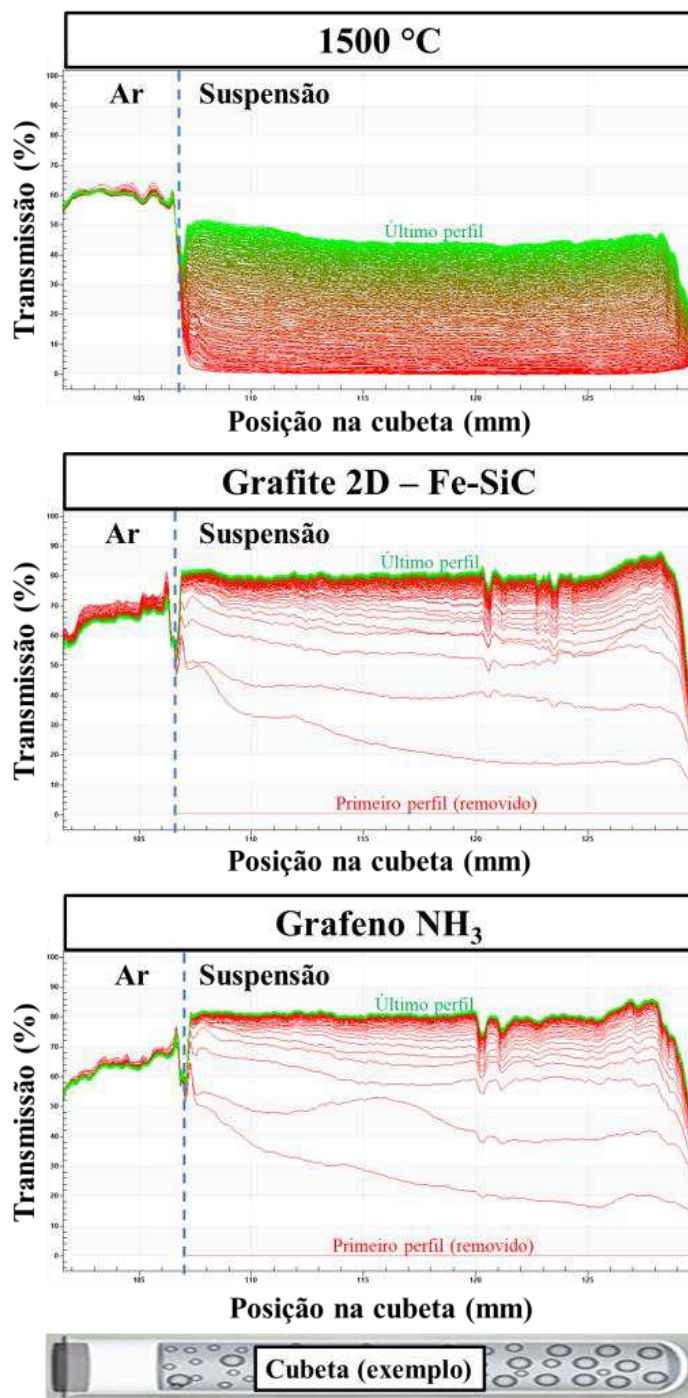
Cada resultado de ensaio apresentado na Figura 83 representa a estabilidade da suspensão equivalente a 1 ano em repouso. Cada perfil (linhas vermelhas para os primeiros perfis e verdes para os últimos perfis) representa a transmissão da suspensão equivalente a 1,5 dias em repouso.

Para as suspensões contendo grafeno e grafite 2D, a transmissão já aumenta rapidamente nos primeiros perfis e a suspensão fica completamente transparente (transmissão de ~80 %) em poucos minutos de ensaio. Ou seja, as suspensões apresentam baixa estabilidade, como já foi visto nos ensaios visuais.

Já para a suspensão contendo carbono derivado de $B_4C-Cr_3C_2$, neste caso sintetizada em 1500 °C, o aumento da transmissão ocorre de forma

muito mais suave, sendo que a suspensão não atinge total transparência nem após o fim do teste. Ou seja, a suspensão apresenta estabilidade muito superior que as demais e ainda apresenta partículas dispersas no óleo mesmo após o tempo em repouso equivalente a 1 ano.

Figura 83 – Evolução dos perfis de transmissão das suspensões. Amostras centrifugadas a 3000 RPM por 4,4 h.

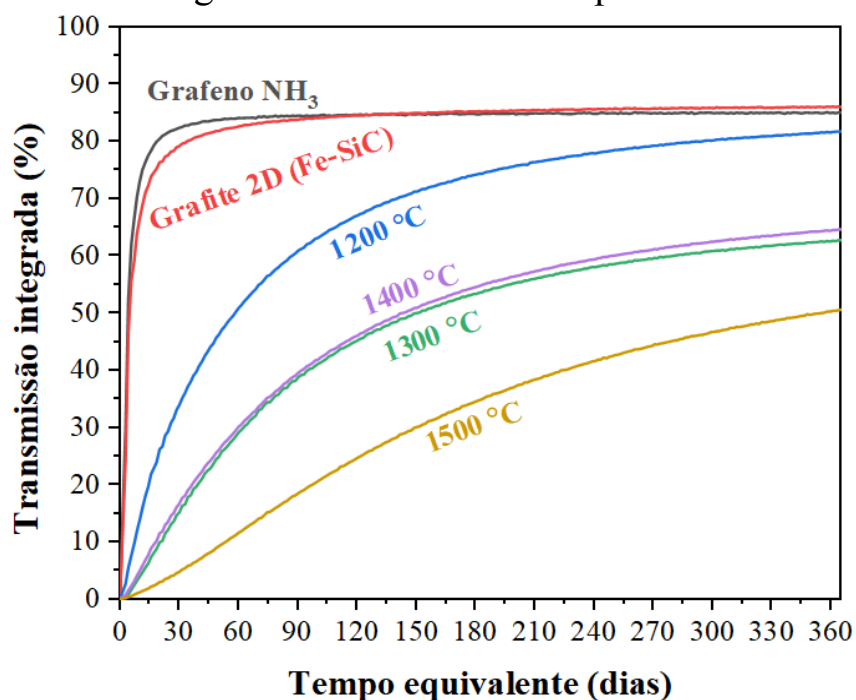


Fonte: Próprio autor.

Uma forma de visualização desses resultados que facilita a comparação entre as diferentes condições está apresentada na Figura 84. Ela apresenta a integral da transmissão em função do tempo equivalente. Pode ser observado novamente a velocidade com que as suspensões contendo grafeno e grafite 2D atingem máxima transmissão, sendo a estabilidade do Grafite 2D levemente superior à do grafeno.

Verifica-se também como as suspensões contendo as partículas de carbono desenvolvidas neste trabalho são muito mais estáveis no óleo POE, sendo que nenhuma suspensão atinge máxima transparência em tempo equivalente a 1 ano. Comparando-se a diferentes temperaturas de síntese, observa-se que podemos classificar a estabilidade das partículas no óleo POE da seguinte forma: 1500>1400≈1300>1200>Grafite 2D (Fe-SiC)>Grafeno NH₃.

Figura 84 – Integral da transmissão na dependência do tempo.



Fonte: Próprio autor.

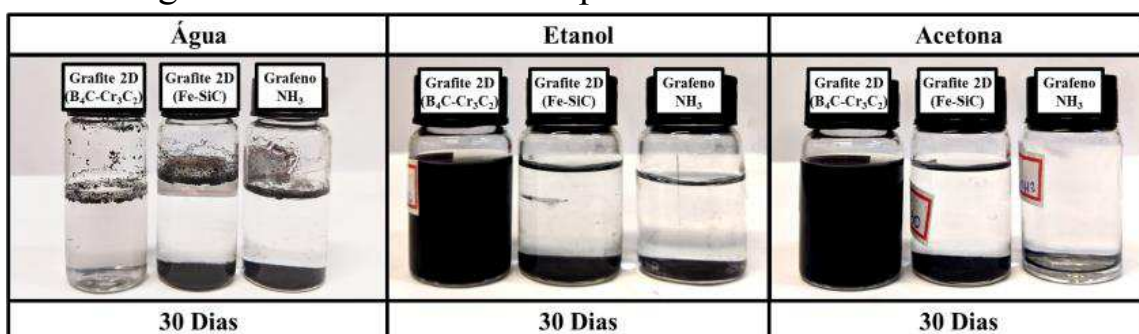
Manter uma dispersão estável requer que uma barreira a aglomeração das partículas seja formada. Esta pode ser atingida por repulsões eletrostáticas ou esteéricas entre as partículas dispersas no fluido (HONG et al., 2012). Se as barreiras são suficientemente altas, o movimento Browniano do fluido irá manter as partículas em suspensão (EVERETT,

1988). Ou seja, há algum fator químico que mantém essas partículas mais estáveis nesse óleo.

Os motivos para que as partículas desenvolvidas neste trabalho apresentem maior dispersividade ainda precisam ser estudados a fundo. No entanto, acredita-se que os seguintes fatores possam contribuir: 1) Maior área de superfície com maior densidade de defeitos cristalinos das partículas, que torna o material mais suscetível a ocorrência de diferentes grupos funcionais na superfície quando em contato com umidade, como os grupos $-CO$, $-OH$, $-COO$ e $-C-O-C$ (PRUSTY; BARIK; SWAIN, 2019); 2) Presença de elementos dopantes na estrutura, como B e Cr, que também alteram a energia de superfície de materiais a base de carbono e podem facilitar a estabilidade em alguns fluidos (FANG et al., 2017).

Além dos resultados observados com o óleo POE, foi observado também que essas partículas também apresentam estabilidade superior à do grafeno após 30 dias em suspensão em outros fluidos como o etanol e a acetona, como pode ser visto na Figura 85. No entanto elas não apresentaram estabilidade em suspensão na água em pH neutro. A estabilidade em água pode ser avaliada com uma medida de potencial Zeta, ou é possível que as partículas apresentem estabilidade na água em pH básico ou ácido.

Figura 85 - Estabilidade das partículas em outros fluidos.



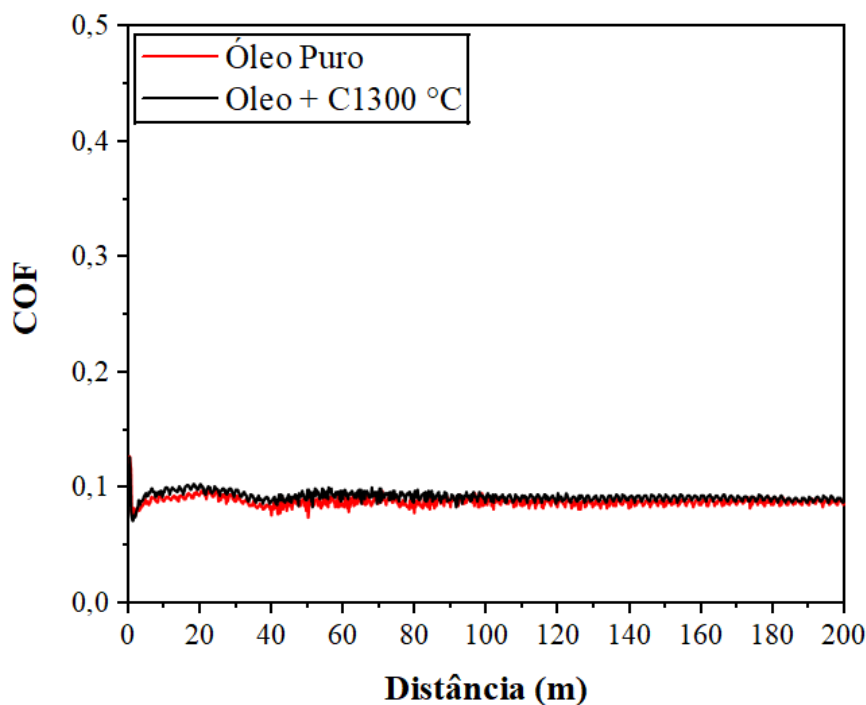
Fonte: Próprio autor.

A Figura 86 apresenta o típico comportamento dos ensaios tribológicos com óleo puro e com óleo contendo 0,05 % em massa das partículas sintetizadas em 1300 °C. Não houve diferença significativa no comportamento do ensaio com a adição das partículas de carbono. No entanto, foi observada uma redução marginal na taxa de desgaste dos

ensaios, cerca de 15 %, como pode ser visto na Figura 87. É possível que as partículas de carbono entraram no contato tribológico e protegeram as superfícies do desgaste. Por ser um resultado preliminar, ainda é necessário otimizar os ensaios tribológicos de modo a entender em quais condições essas partículas atuam da melhor forma. Esse resultado preliminar mostra que há potencial na utilização dessas partículas nessa aplicação, o que será investigado em trabalhos futuros do laboratório.

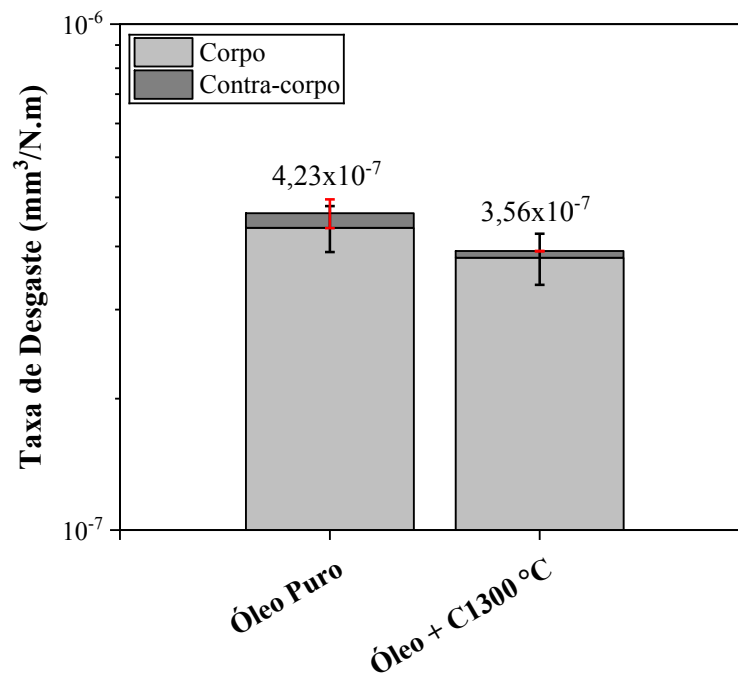
Além da aplicação como aditivo de lubrificantes fluidos, há uma série de outras potenciais aplicações para dispersões contendo materiais grafiticos no qual a dispersividade é fundamental como: 1) Fluidos funcionais para aumento de condutividade térmica e elétrica. 2) Compósitos poliméricos para melhora de propriedades mecânicas e de condutividade térmica e elétrica, 3) Filmes finos obtidos após deposição de suspensões contendo as partículas, 4) Tintas condutoras, 5) Aditivos para combustíveis, entre outros (JOHNSON; DOBSON; COLEMAN, 2015).

Figura 86 - Típico desempenho dos ensaios de desgaste com óleo lubrificante.



Fonte: Próprio autor.

Figura 87 – Taxa de desgaste dos sistemas com óleo lubrificante.



Fonte: Próprio autor.

6 CONCLUSÕES

Primeiramente, foi possível promover a formação de carbonos derivados de carbetos a partir da reação no estado sólido entre os carbetos de cromo e de boro. A partir desse processo, promoveu-se um aumento considerável no rendimento de carbono em comparação ao rendimento de outros processos no estado sólido realizados no LabMat e ao de outros trabalhos disponíveis na literatura. O rendimento de CDCs do processo desenvolvido neste trabalho é comparável ao de processos tradicionais de obtenção de CDCs, como a cloração.

Por ser uma reação entre compostos cerâmicos, foi necessário utilizar materiais primas com tamanho de partícula próxima de 1 μm e a reação completa entre os materiais só foi promovida em temperaturas superiores a 1200 °C.

Foi possível extrair praticamente todos os subprodutos da reação com a extração química. No entanto, foi necessário realizar um tratamento térmico de purificação para a remoção total de sais que possivelmente ficam presentes no interior das partículas após a extração química.

Os materiais obtidos após a extração consistiram, de maneira geral, em carbono nanocristalino com estrutura lamelar do tipo 2D turbostrática. Eles possuem graus de desordem cristalina muito superiores aos de outros materiais de referência, como o grafite, o grafeno multicamadas e CDCs derivado da reação Fe-SiC. A temperatura de obtenção afetou consideravelmente a estrutura cristalina dos materiais obtidos. Em temperaturas mais baixas, o material apresenta frações de carbono amorfo e estruturas lamelares de menor e maior grau de cristalinidade. Já o material sintetizado em 1500 °C apresentou o maior grau de cristalinidade dentre as demais.

As partículas desenvolvidas foram capazes de reduzir tanto o atrito e desgaste a seco dos sistemas tribológicos testados. Nos testes realizados, obteve-se coeficientes de atrito de até 0,07 e taxas de desgaste de até $2,4 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m}$. Sendo que o material sintetizado em 1400 °C promoveu taxa de desgaste cerca de 70 % menor ao promovido por um grafite 3D comercial nas mesmas condições.

Além disso, essas partículas apresentaram excelente dispersividade em óleo lubrificante do tipo POE e outros fluidos, como o etanol e a

acetona. Esse é um resultado que não era esperado que abre um grande leque de possibilidades de aplicações para esses materiais como aditivos de lubrificantes fluidos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Otimizar o processo de separação do carbono e dos subprodutos de modo a eliminar a necessidade de se utilizar ácidos fortes.
- II. Caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície das partículas de carbono.
- III. Identificar os fatores que promovem maior dispersividade dessas partículas em certos fluidos.
- IV. Avaliar o desempenho tribológico das partículas como aditivo de óleos lubrificantes.
- V. Avaliar o desempenho tribológico a seco das partículas em atmosferas sem presença de umidade uma vez que a umidade é um fator que afeta consideravelmente o desempenho de materiais grafiticos
- VI. Estudar a aplicabilidade desse processo para a reação entre outros carbetos precursores.

REFERÊNCIAS

A.D. SMIGELSKAS; KIRKENDALL, E. O. Zinc diffusion in alpha brass. **Transactions of the AIME**, v. 171, p. 130–134, 1947.

AGNOLI, S.; FAVARO, M. Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 14, p. 5002–5025, 2016.

ANDERSSON, J.; HELANDER, T.; HÖGLUND, L. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 273–312, 2002.

ARAYA, N. **INTERACTION BETWEEN PORES AND SOLID LUBRICANT IN SINTERED STEEL IMPREGNATED WITH GRAPHITE AND ITS INFLUENCE ON ITS TRIBOLOGICAL BEHAVIOR**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

ARIYANTO, T. et al. Controlled synthesis of core-shell carbide-derived carbons through in situ generated chlorine. **Carbon**, v. 115, p. 422–429, 2017.

AYATOLLAHI, M. R. et al. Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 8, p. 3425–3430, dez. 2012.

BAE, H.-T. et al. The Effect of Reaction Temperature on the Tribological Behavior of the Surface Modified Silicon Carbide by the Carbide Derived Carbon Process. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 25, n. 5, p. 345–349, maio 2010.

BAKUNIN, V. N. et al. Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components--a review. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 6, n. 2, p. 273–284, 2004.

BERMAN, D. et al. Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation. **Science**, v. 348, n. 6239, p. 1118–1122, 5 jun. 2015.

BHUSHAN, B.; ERDEMIR, A. **MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK**. 1st Editio ed. Florida: CRC Press LLC, 2001.

BHUSHAN, B.; GUPTA, B. K. Friction and wear of ion-implanted

diamondlike carbon and fullerene films for thin-film rigid disks. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 10, p. 6156–6158, 15 maio 1994.

BINDER, C. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes**. [s.l.] PhD Thesis - Federal Universtiy of Santa Catarina (UFSC), 2009.

BINDER, C. et al. “Fine tuned” steels point the way to a focused future. **Metal Powder Report**, v. 65, n. 4, p. 29–37, 2010.

BINDER, C. et al. Influence of the SiC content and sintering temperature on the microstructure, mechanical properties and friction behaviour of sintered self-lubricating composites. **Powder Metallurgy**, v. 58, n. 5, p. 384–393, 19 out. 2016.

BINDER, C. et al. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. **Carbon**, v. 124, p. 685–692, 2017.

BUNCH, J. S. et al. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. **Science**, v. 315, n. 5811, p. 490–493, 26 jan. 2007.

CANÇADO, L. G. et al. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 46, n. 2, p. 272–275, fev. 2008.

CANÇADO, L. G. et al. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. **2D Materials**, v. 4, n. 2, p. 025039, 24 fev. 2017.

CHMIOLA, J. et al. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 765–772, jul. 2006.

CHUN, Y.-S.; LIM, D. Carbide derived carbon: from growth to tribological application. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 122, n. 1428, p. 577–585, 2014.

DASH, R. .; NIKITIN, A.; GOGOTSI, Y. Microporous carbon derived from boron carbide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 72, n. 1–3, p. 203–208, jul. 2004.

DE MELLO, J. D. B. et al. **Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel**Wear, 2011.

DE MELLO, J. D. B. et al. Tribological behaviour of sintered iron based self-lubricating composites. **Friction**, v. 5, n. 3, p. 285–307, 2017.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. **Tribology International**, v. 39, n. 8, p. 769–773, ago. 2006.

DE OLIVEIRA, M. M. et al. Solid lubrication in fluid film lubrication. **Lubrication Science**, 15 jan. 2018.

DETLOFF, T.; SOBISCH, T.; LERCHE, D. Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation (concentrated systems). **Powder Technology**, v. 174, n. 1–2, p. 50–55, 2007.

DIAS, H. W. J. **EXTRAÇÃO QUÍMICA DA GRAFITA TURBOSTRÁTICA GERADA IN SITU PELA DISSOCIAÇÃO DO CARBETO DE SILÍCIO EM MATRIZ DE FERRO PURO DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE SINTERIZAÇÃO**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

ERDEMIR, A. Solid Lubricants and Self-Lubricating Films. In: **Handbook of Modern Tribology**. [s.l: s.n.]. p. 787–818.

ERDEMIR, A. et al. Effects of high-temperature hydrogenation treatment on sliding friction and wear behavior of carbide-derived carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 188–189, n. 1-3 SPEC.ISS., p. 588–593, 2004.

ESTES, E. R. et al. Abiotic synthesis of graphite in hydrothermal vents. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 5179, 15 dez. 2019.

EVERETT, D. H. **Basic Principles of Colloid Science**. London: The Royal Society of Chemistry, 1988.

FANG, B. et al. Boron doping effect on the interface interaction and mechanical properties of graphene reinforced copper matrix composite. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 811–822, dez. 2017.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 1 abr. 2013.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of

disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. 075414, 2001.

FILLETER, T. et al. Friction and dissipation in epitaxial graphene films. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 8, p. 1–4, 2009.

GEORGAKILAS, V. et al. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744–4822, 10 jun. 2015.

GIACOMELLI, R. O. **Avaliação do desempenho tribológico de grafeno e carbono derivado de carbetto na macroescala em superfícies metálica**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

GOGOTSI, Y. et al. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. **Nature Materials**, v. 2, n. 9, p. 591–594, 3 set. 2003.

GOGOTSI, Y. **Carbon Nanomaterials**. [s.l.] CRC Press, 2006. v. 20065971

GOGOTSI, Y.; JEON, I. Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases. **J. Mater. Chem.**, 1997.

GREENWOOD, N. N.; PARISH, R. V.; THORNTON, P. 87. Some reactions of metal borides. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 545, 1965.

HAGIO, T.; NAKAMIZO, M.; KOBAYASHI, K. Studies on X-ray diffraction and Raman spectra of B-doped natural graphite. **Carbon**, v. 27, n. 2, p. 259–263, 1989.

HISHIYAMA, Y. et al. Structure, Raman scattering, and transport properties of boron-doped graphite. **Physical Review B**, v. 63, n. 24, p. 245406, 2001.

HOEKSTRA, J. et al. The effect of iron catalyzed graphitization on the textural properties of carbonized cellulose: Magnetically separable graphitic carbon bodies for catalysis and remediation. **Carbon**, v. 107, p. 248–260, 2016.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, v. 5, n. 3, p. 263–284, 6 set. 2017.

HONG, B. J. et al. Successful Stabilization of Graphene Oxide in Electrolyte Solutions: Enhancement of Biofunctionalization and Cellular Uptake. **ACS**

Nano, v. 6, n. 1, p. 63–73, 24 jan. 2012.

HWANG, Y. et al. Effect of the size and morphology of particles dispersed in nano-oil on friction performance between rotating discs. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 25, n. 11, p. 2853–2857, 2011.

INAGAKI, M. **New Carbons: Control of Structure and Functions**. 1. ed. Oxford: Elsevier Science, 2000.

JOHNSON, D. W.; DOBSON, B. P.; COLEMAN, K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 367–382, 2015.

JONES, L. E.; THROWER, P. A. Influence of boron on carbon fiber microstructure, physical properties, and oxidation behavior. **Carbon**, v. 29, n. 2, p. 251–269, 1991.

JORDAN, L. R. et al. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel. **Corrosion Science**, v. 47, n. 5, p. 1085–1096, 2005.

JORIO, A. et al. Measuring Disorder in Graphene with Raman Spectroscopy. In: **Physics and Applications of Graphene - Experiments**. [s.l.] InTech, 2011.

KATTNER, U. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. **JOM**, v. 49, n. 12, p. 14–19, 1997.

KIM, Y. A. et al. Raman spectroscopy of boron-doped single-layer graphene. **ACS Nano**, v. 6, n. 7, p. 6293–6300, 2012.

KOTINA, I. . et al. Study of the lithium diffusion in nanoporous carbon materials produced from carbides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 299–302, p. 815–819, abr. 2002.

KOU, Z. et al. A Generic Conversion Strategy: From 2D Metal Carbides (M_xC_y) to M-Self-Doped Graphene toward High-Efficiency Energy Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 8, 2017.

KOU, Z. et al. Transforming Two-Dimensional Boron Carbide into Boron and Chlorine Dual-Doped Carbon Nanotubes by Chlorination for Efficient Oxygen Reduction. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 1, p. 184–190, 2018.

KUSUNOKI, M. et al. Formation of self-aligned carbon nanotube films by

surface decomposition of silicon carbide. **Philosophical Magazine Letters**, v. 79, n. 4, p. 153–161, 1999.

LENNARTSON, A. The colours of chromium. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 10, p. 942–942, 22 out. 2014.

LESAGE, B. Some aspects of diffusion in ceramics. **Journal de Physique III**, v. 4, n. 10, p. 1833–1850, out. 1994.

LI, D. et al. Freestanding graphene in large quantity prepared by Nickel catalyzed decomposition of SiC powder. **Materials Letters**, v. 74, p. 19–21, 2012.

LUKATSKAYA, M. R. et al. Room-temperature carbide-derived carbon synthesis by electrochemical etching of MAX phases. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 19, p. 4877–4880, 5 maio 2014.

MAUTER, M. S.; ELIMELECH, M.; NANOMATERIALS, C. Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 16, p. 5843–5859, ago. 2008.

MCNALLAN, M. et al. Nano-structured carbide-derived carbon films and their tribology. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 699–703, 2005.

MIYOSHI, K. K. **Solid Lubrication Fundamentals and Applications**. 1st. ed. Cleveland: CRC Press, 2001. v. 20014823

MYNBAEVA, M. G.; LAVRENT'EV, A. A.; MYNBAEV, K. D. Formation of graphite/sic structures by the thermal decomposition of silicon carbide. **Semiconductors**, v. 50, n. 1, p. 138–142, 2016.

OSCHATZ, M. et al. A cubic ordered, mesoporous carbide-derived carbon for gas and energy storage applications. **Carbon**, v. 48, n. 14, p. 3987–3992, nov. 2010.

OYA, A.; YAMASHITA, R.; OTANI, S. Catalytic graphitization of carbons by borons. **Fuel**, v. 58, n. 7, p. 495–500, 1979.

PEREIRA, R. DO V. **SEPARAÇÃO MECÂNICA DE GRAFITA GERADA POR DISSOCIAÇÃO DE CARBONETOS EM TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO DE**

MISTURA DE PÓS. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, n. 11, p. 1276–1290, 2007.

PRESSER, V.; HEON, M.; GOGOTSI, Y. Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 5, p. 810–833, 2011.

PRUSTY, K.; BARIK, S.; SWAIN, S. K. **A Corelation Between the Graphene Surface Area, Functional Groups, Defects, and Porosity on the Performance of the Nanocomposites.** [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

QIN, X. et al. **A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers**Carbon, 2012.

SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005.

SCHUMB, W. C.; ARONSON, J. R. The Fluorination of Carbides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 81, n. 4, p. 806–807, maio 1959.

SERIN, V. et al. Evidence for the solubility of boron in graphite by electron energy loss spectroscopy. **Carbon**, v. 38, n. 4, p. 547–554, 2000.

STADIE, N. P. et al. Direct Synthesis of Bulk Boron-Doped Graphitic Carbon. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 7, p. 3211–3218, 2017.

TALLO, I. et al. Nanostructured carbide-derived carbon synthesized by chlorination of tungsten carbide. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4427–4433, nov. 2011.

THERMO-CALC. **Thermo-Calc Flyer.** Disponível em: <http://www.thermocalc.com/media/29198/Thermo-Calc_A4.pdf>. Acesso em: 9 nov. 2017.

THOMBERG, T. et al. Mesoporous carbide-derived carbons prepared from different chromium carbides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, n. 1–3, p. 88–93, maio 2011.

- VINEESH, T. V. et al. Bifunctional Electrocatalytic Activity of Boron-Doped Graphene Derived from Boron Carbide. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 17, p. 1–8, 2015.
- WANG, S.; SHAO, G. Silicon Carbide-Derived Carbon Prepared by Fused Salt Electrolysis and Electrochemical Performance. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.
- WANG, T. H. et al. Hydrolysis of TiCl_4 : Initial steps in the production of TiO_2 . **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 28, p. 7561–7570, 2010.
- WELZ, S.; MCNALLAN, M. J.; GOGOTSI, Y. Carbon structures in silicon carbide derived carbon. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 179, n. 1–3, p. 11–22, 2006.
- YEON, S.-H. et al. Carbide-derived-carbons with hierarchical porosity from a preceramic polymer. **Carbon**, v. 48, n. 1, p. 201–210, jan. 2010.
- ZHAI, W. et al. Carbon nanomaterials in tribology. **Carbon**, v. 119, p. 150–171, 2017.
- ZHENG, J. et al. Carbon with an onion-like structure obtained by chlorinating titanium carbide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 1039–1041, 2000.

ANEXO A – Compilação dos resultados

A Tabela 13 e a Tabela 14 apresentam um compilado dos resultados obtidos para melhor comparação entre eles.

Tabela 13 – Resumo das características estruturais das partículas de carbono (valores médios).

Técnica	Difração de laser	Adsorção de N ₂	Difração de raios-x		Espectroscopia Raman			
	Temperatura de síntese (°C)	Diâmetro médio (µm)	Área específica de superfície (m ² /g)	%(d _{(002)T}) 3,40Å	%(d _{(002)G}) 3,35Å	I _D /I _G	L _a (nm)	σ (nm ⁻²)
	1200	1,85	47,2	69,41	30,59	0,91	10,5	29,2x10 ⁻⁴
	1300	1,63	43,3	45,29	54,71	0,81	13,5	37,3x10 ⁻⁴
	1400	1,66	51,7	49,56	50,44	1,01	12,3	64,8x10 ⁻⁴
	1500	2,10	61,8	36,87	63,13	0,91	12,8	38,1x10 ⁻⁴

Fonte: Próprio autor

Tabela 14 – Resumo do desempenho tribológico promovido pelas partículas (valores médios)

Temperatura de síntese (°C)	Ensaio de durabilidade (7N+7N/10min)		Ensaio de carga constante (14N-60min)	
	COF _{min}	Durabilidade (N.m)	COF	Taxa de desgaste (mm ³ /N.m)
1200	0,110	6393	0,168	15,85x10 ⁻⁶
1300	0,077	10305	0,117	7,96x10 ⁻⁶
1400	0,088	7638	0,096	2,34x10 ⁻⁶
1500	0,074	11332	0,099	7,45x10 ⁻⁶

Fonte: Próprio autor. Corpo: Aço Astalloy Crl sinterizado impregnado, CC: Esfera AISI 52100 (10mm), ao ar.