

ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL DE $Al_2O_3 - B_4C$

E.E.M. Oliveira, Ana H.A. Bressiani e J.C. Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
Comissão Nacional de Energia Nuclear,
C.P. 11049 - Pinheiros - CEP 05422-970
S. Paulo, S. P., Brasil

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados de sinterização da alumina com adições de carbeto de boro. As sinterizações foram realizadas a temperatura entre 1700 e 1800°C, por 1 hora em atmosfera de argônio. As concentrações de carbeto de boro variaram de 1 a 6% em peso. As densidades obtidas foram de ~70% da densidade teórica. Para a caracterização microestrutural utilizou-se difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

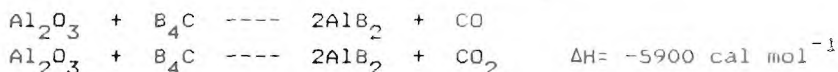
Results on sintering of alumina with boron carbide are presented. Sintering have been carried out under argon in the 1700-1800 C temperature range for 1 hour. Boron carbide have been added from 1 to 6wt%; the densities attained are ~70% TD. X-ray diffractometry and scanning electron microscopy studies have been done for microstructural characterization.

I- INTRODUÇÃO

Alumina é um material bastante utilizado por diversos segmentos industriais devido suas excelentes propriedades mecânicas e especialmente por sua alta estabilidade, sendo empregada para fins estruturais como ferramentas de corte, componentes automobilísticos e outros. Carbeto de boro também exibe excelentes propriedades mecânicas (tabela I), mas é instável a altas temperaturas, na presença de atmosfera oxidante, tornando-se um material com campo de aplicação estrutural restrito; suas principais aplicações são como absorvedor de nêutrons, material de blindagem contra projéteis e como abrasivo.

A adição de carbeto de boro em matriz de alumina vem recentemente sendo estudada na tentativa de melhorar as propriedades mecânicas da alumina [1]. Carbeto de boro apresenta alta porcentagem de ligações covalentes, o que lhe confere alto ponto de fusão e baixa difusividade, dificultando a densificação [2]. Devido a forte tendência do carbeto de boro oxidar, um filme de óxido de boro (B_2O_3) é formado na superfície de suas partículas, que dependendo da espessura desse filme, pode provocar a formação de uma fase líquida durante a sinterização [3], já que seu ponto de fusão é de aproximadamente 600°C [4]. Essa fase líquida pode auxiliar no transporte difusivo contribuindo na formação de novas fases.

Poucas informações são disponíveis sobre a sinterização do composto $Al_2O_3-B_4C$, mas Radford [3] em seu artigo sugere uma possível reação entre a alumina e o carbeto de boro nas temperaturas entre 1700 e 1900 K e suas respectivas energias livres, formando boreto de alumínio (AlB_2).



Observando-se o diagrama de fases do sistema Al-B-C [5], tem-se os compostos que podem ser formados na faixa de temperatura entre 1800 e 2200 K : $B_{12}Al$; Al_4C_3 ; $B_4Al_8C_7$; AlB_2 .

Tabela I- Propriedades mecânicas da alumina e do carbeto de boro [1].

Material	Módulo Young's (GPa)	Dureza Vic/Kno (GPa)	Resist. à Flexão (MPa)	Tenac. à Fratura (MPa.m)
Al_2O_3	380	18 - 23	276 - 1034	2,7 - 4,2
B_4C	450	30 - 38	300 - 500	3,8

II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se alumina A16 SG da ALCOA e dois pós de carbeto de boro da Elektroschmeltzwerk Kempten GmbH, denominados A e B; o pó A possui tamanho de partícula entre 44 e 53 μm e o pó B menor que 44 μm .

CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Foi feita análise química das matérias primas pela técnica de espectroscopia semi-quantitativa (tabela II), observando-se alto grau de pureza.

A análise da morfologia dos pós de carbeto de boro foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e micrografias típicas são apresentadas na figura 1, podendo-se observar partículas de formas bastante irregulares, o que pode dificultar a etapa de homogeneização e compactação do composto e consequentemente a sinterização. As medidas de área de superfície específica foram obtidas pelo método de adsorção gasosa (BET), os valores obtidos para a alumina e para o pó B são apresentados na tabela III. O pó A possui área de superfície específica abaixo do limite de detecção do método ($<0,1 m^2/g$).

Tabela II- Teor das principais impurezas (ppm) das matérias-primas utilizadas.

	Si	Fe	Mg	Na	Ca
A-16 SG	35	<50	100	100	100
B ₄ C - A	60	75	45	75	75
B ₄ C - B	60	25	45	100	200

As densidades dos pós foram determinadas pela técnica de picnometria.

A tabela III apresenta os valores obtidos na caracterização física dos materiais.

Tabela III- Características físicas das matérias-primas.

	Al ₂ O ₃	B ₄ C - A	B ₄ C - B
densidade real (g/cm ³)	3,97	2,50	2,50
tamanho de partícula(μm)	<0,4	44 a 53	< 44
área de superfície(m ² /g)	8,1	< 0,1	0,5

PROCESSAMENTO

Uma série de misturas foi preparada adicionando-se os pós de carbeta de boro A e B nas concentrações de 1; 2,5 e 6% em peso à alumina. Foi utilizado aditivo orgânico, álcool polivinílico, na proporção de 1% em peso, com a finalidade de aumentar a densidade a verde do compactado e a resistência ao manuseio. As misturas secas à temperatura de 110°C por 1 hora foram desagregadas e passadas por peneira analítica de 100 mesh, obtendo-se agregados menores de 150μm.

Para a compactação utilizou-se prensa uniaxial, matriz cilíndrica de 12 mm de diâmetro e pressão de 120 MPa. Obteve-se valores de densidades a verde de aproximadamente 55% da densidade teórica. As amostras, em cadinho de alumina, foram sinterizadas em forno resistivo nas temperaturas de 1700, 1750 e 1800°C por 1 hora, em atmosfera de argônio. Para cada condição de sinterização foi incluída uma amostra de alumina como referência.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se elétrons retroespalhados, elétrons secundários e imagem de raios-x. Foram observadas superfícies polidas e atacadas, assim como algumas superfícies de fratura. As superfícies das amostras foram polidas em pasta de diamante até 1 μm e empregou-se ataque químico à quente (HSO) para a revelação dos contornos de grão; o recobrimento foi feito com ouro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As densidades das amostras sinterizadas obtidas pelo método de imersão, encontram-se na tabela IV. Pode-se notar que a densidade diminui com a adição de carbeto de boró. Provavelmente o filme de óxido de boro (B_2O_3) que envolve as partículas de carbeto forma uma fase líquida durante a sinterização, recobrendo as partículas de alumina e bloqueando o transporte de massa necessário para a densificação do composito [3]. Com o aumento da temperatura esperava-se um aumento da densidade, como ocorreu com a alumina pura, mas verificou-se uma pequena redução da densidade para todas as composições, sendo evidenciado posteriormente por microscopia o início da decomposição das partículas de carbeto de boro a 1750 e 1800°C.

Nota-se também que as densidades para as amostras com pó B foram menores que as com pó A, esse fato pode ser devido o pó B apresentar tamanho de partícula menor e portanto uma área de superfície maior, reagindo mais facilmente na presença de pequenas quantidades de oxigênio, facilitando a formação de óxido de boro na superfície das partículas.

Foi realizada difratometria de raios-x para todas as amostras sinterizadas, não tendo sido observadas outras fases além de Al_2O_3 e B_4C . Deve-se destacar que o limite de detecção de uma fase por difratometria de raios-x é de 2% em volume.

Todas as amostras exibem distribuição homogênea de carbeto de boro na matriz de alumina e porosidade intergranular, como pode ser observado na figura 2. A análise de fratura revela que os grãos de alumina sofrem fratura intergranular e os grãos de carbeto de boro fratura intragranular, revelando algumas ligações fortes das partículas de carbeto com os grãos de alumina, como pode ser observado na figura 3.

As amostras sinterizadas a 1750 e 1800°C apresentam a formação de uma fase (C), que pode ser observada na figura 4, onde são identificadas as três fases presentes. Utilizando-se mapeamento de raios-x, figura 5c, a partir do alumínio, indica a presença desse elemento na fase formada, mas não permite a detecção de boro, carbono e oxigênio, prováveis constituintes da fase. Essa fase pode ser uma das previstas pela literatura e outra contendo oxigênio, como: $\text{Al}_x\text{O}_y\text{C}_z$; $\text{Al}_x\text{O}_y\text{B}_z$. Para identificação das fases deverá ser feita difração de elétrons em microscópio eletrônico de transmissão e análise por difração de raios-x em amostras com elevadas concentrações de carbeto.

Tabela IV - Densidades obtidas nas várias condições estudadas

T. sintr. (°C)	% B ₄ C	tipo de B ₄ C	densidade teórica (g/cm ³)	densidade relativa (g/c
1700	0,0		3,98	98,2
1750				98,0
1800				99,2
1700	1,0	A	3,96	81,6
		B		78,8
1750		A		80,8
		B		79,6
1800		A		81,3
		B		76,5
1700	2,5	A	3,92	78,8
		B		76,5
1750		A		76,9
		B		73,0
1800		A		75,8
		B		72,5
1700	6,0	A	3,84	73,7
		B		74,2
1750		A		72,1
		B		68,3
1800		A		62,2
		B		65,9

REFERÊNCIAS

- 1-JENQ L. and OWNBY, P.D. "Boron Carbide Reinforced Alumina Composites". J. Am. Ceram. Soc. 74 [3] 674-77 (1991).
- 2-KUZENKOVA, M.A; KISLY, P.S. "Structure and Properties of Sintered Boron Carbide". Powder Metal. International - Vol 12 [1], 11 - 13 (1980).
- 3-RADFORD. K.C. "Sintering Al₂O₃ - B₄C Ceramics". Journal of Materials Science 18 669 - 78 (1983).
- 4-MACKENZIE and W. F. CLAUSSEN, J. Am. Ceram. Soc. 44 [2] 81 (1961)
- 5-DÖRNER, P. "Konstitutionsuntersuchungen an Hochtemperaturkeramiken Des Systems B-Al-C-Si-N-O mit Hilfe Thermodynamischer Berechnungen" von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart 1982.

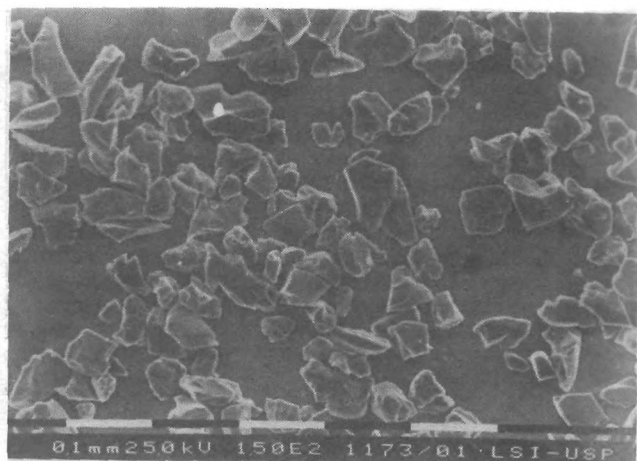


Fig.1- Micrografia do pó de B_4C (pó A)

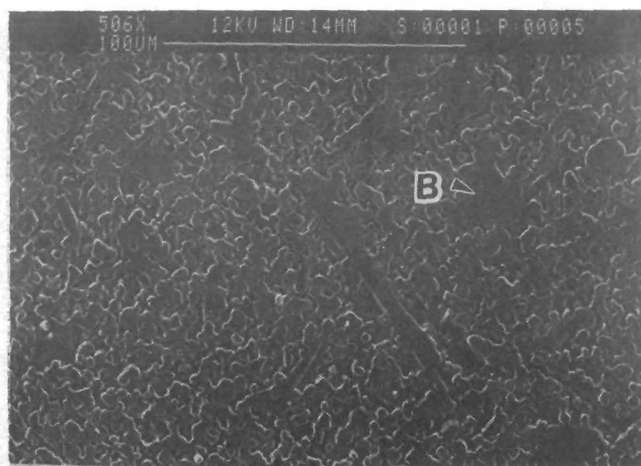


Fig.2- Micrografia de superfície polida de amostra de Al_2O_3 6% em peso de B_4C (pó B) sinterizada a $1750^\circ C$.

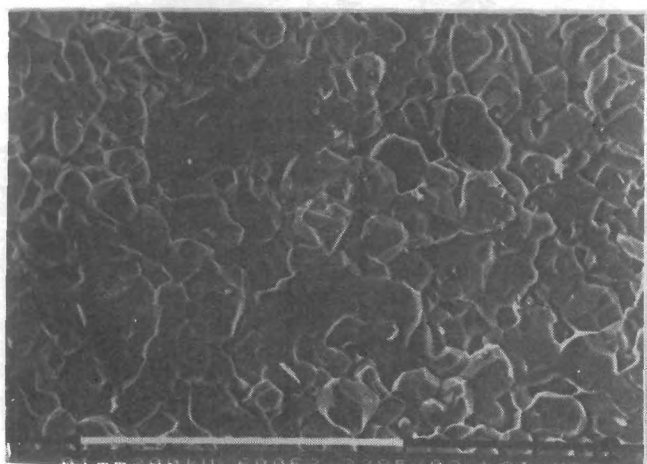


Fig.3- Micrografia de superfície de fratura de Al₂O₃-B₄C (pó A) sinterizada a 1700°C.

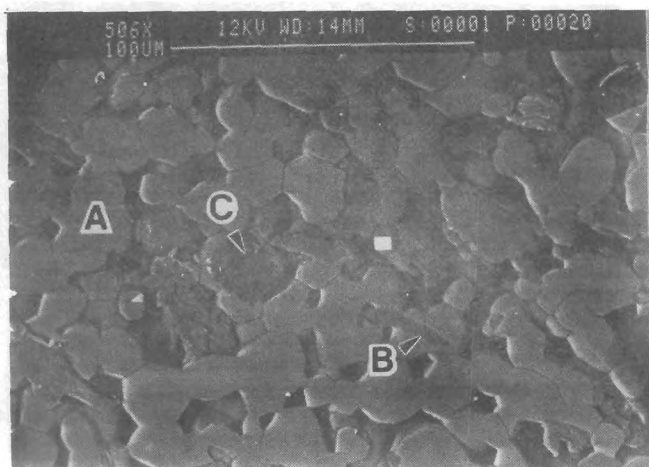


Fig.4- Imagem de elétrons retroespalhados de amostra de Al₂O₃-B₄C (pó B) sinterizada a 1750 °C com a presença das 3 fases (Al₂O₃, B₄C e fase C).

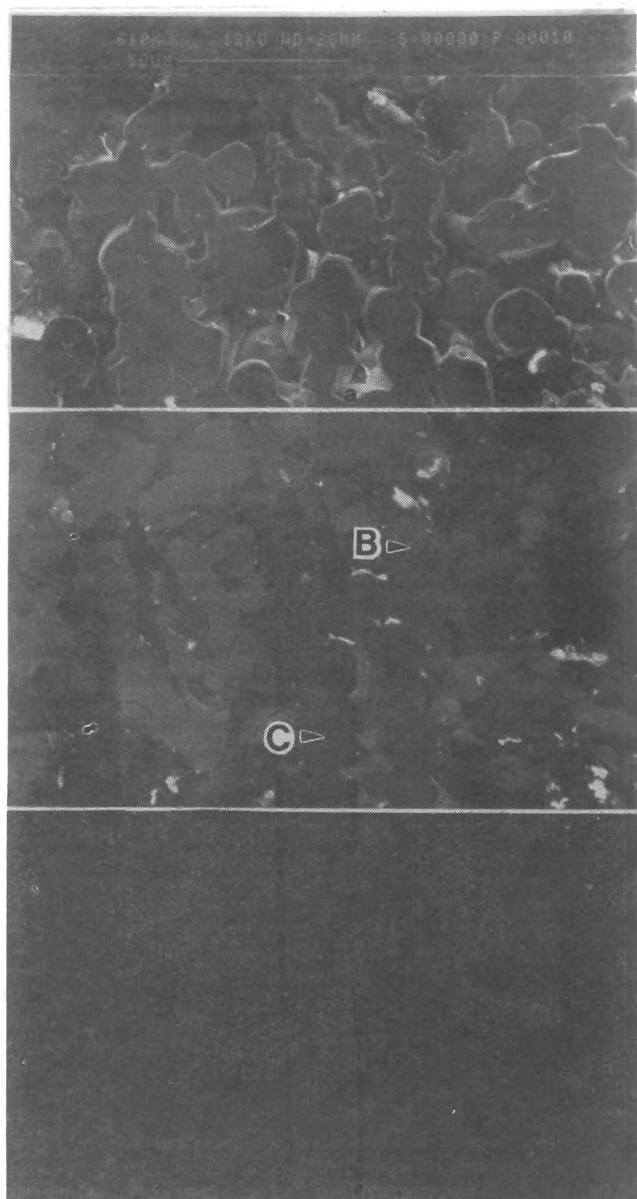


Fig.5- Imagem de elétrons secundários (a); elétrons retro-espalhados (b) e de raios X -Alumínio (c) de amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ (6 % pó B) sinterizada a 1750°C .