



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

EFEITOS DE ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO

FRANSCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO DE MELO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani**

**São Paulo
1994**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**EFEITO DE ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO DE
CARBETO DE BORO**

FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO DE MELO

Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do Grau de "Doutor em
Ciências" na Área de Tecnologia Nuclear

Orientador: Dr José Carlos Bressiani



SÃO PAULO

1994

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela dedicada orientação, amizade, apoio e incentivo.

Ao Centro Técnico Aeroespacial, na pessoa do Maj. Eng. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva, Chefe da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, pelo apoio e por ter proporcionado as condições básicas que viabilizaram a realização deste estudo.

Aos colegas do Projeto Materiais Cerâmicos Especiais, Eng. Carlos Alberto Alves Cairo, Eng. Francisco Piorino Neto e Eng. João Renato Santos Martins, pela contínua colaboração e apoio prestado.

Aos técnicos João Bernardes de Oliveira, pela colaboração na produção dos corpos-de-prova, Dario Sumizo Yamagishi, João Batista Damasceno e Ronaldo Rodrigues da Cunha pelo apoio na utilização do forno de sinterização, Jurandir Cardoso de Siqueira pela revelação das fotos, Leonildo Gênova pela execução de desenhos técnicos. Ao Sgt. Eng. Rogério Duque Gonçalves pela colaboração nas observações por microscopia eletrônica de varredura. A Miriam Auxiliadora Saldanha Laurindo pelo apoio de secretaria na fase final do trabalho.

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani pela ajuda e orientação nos estudos realizados por microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Portugal, na pessoa do Dr. Joaquim M. Vieira por ter propiciado as condições de utilização do

equipamento para prensagem a quente. Ao Dr. Rui Ferreira e Silva, pela amizade e apoio durante todo o período em que permaneci em Portugal.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este doutoramento.

Ao CNPq/RHAE pelo auxílio financeiro para cobrir as despesas decorrentes deste curso.

À Rosana pelo carinho, ajuda e compreensão ao longo destes últimos anos.

Finalmente a todos os amigos e parentes que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho.

EFEITO DE ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO

FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO DE MELO

RESUMO

As características físicas especiais do carbetto de boro (B_4C) conferem-lhe grandes possibilidades de aplicação em projetos de engenharia. Apesar de suas boas propriedades, tais como, alta dureza, alta resistência ao desgaste, alta seção de choque para neutrons térmicos, etc., o obstáculo para o desenvolvimento de componentes cerâmicos é a dificuldade de densificação na etapa de sinterização. O presente trabalho objetiva a verificação do efeito de aditivos de sinterização, na densificação de carbetto de boro produzidos por sinterização sem pressão e por prensagem a quente. Os aditivos de sinterização utilizados foram, C, $C+B_2O_3$, $C+B_2O_3+Al_2O_3$, Ni, Ti e Ni+Ti para o estudo de sinterização sem pressão. Na prensagem a quente assistida por dilatometria foram usados C, $C+B_2O_3$, $C+B_2O_3+Al_2O_3$. Os resultados obtidos mostram a eficiência dos aditivos empregados quanto à dureza e grau de densificação, isto é, 35 GPa para a microdureza (HV) e 99% da densidade teórica para os materiais obtidos por prensagem a quente. Os resultados mostram ser possível a produção de componentes cerâmicos a base de carbetto de boro com alta densidade e dureza, em temperaturas relativamente baixas, 2200K para sinterização sem pressão e 2073K para prensagem a quente.

EFFECT OF SINTERING AIDS ON BORON CARBIDE SINTERING

FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO DE MELO

ABSTRACT

The special physical characteristics of boron carbide (B_4C) allow its use in a wide range of application in engineering design. Despite of this, the densification during sintering step became the main drawback of the development of ceramics components. The present work deals with the role of sintering aids on the densification of boron carbide ceramics produced through pressureless and hot-pressing sintering. The applied sintering aids were C, $C+B_2O_3$, $C+B_2O_3+Al_2O_3$, Ni and/or Ti. Dilatometry was used to assist hot-pressing and C, $C+B_2O_3$, $C+B_2O_3+Al_2O_3$ were the sintering aids. In the both cases the sintering temperature was lowered to 2200 K and 2073 K, pressureless and hot pressing respectively. The results of hardness of about 35 GPa and densification of 99% theoretical density for hot-pressed material show the effectiveness of these sintering aids. So far as the obtained data from this work is concerned we may believe that it is possible to produce boron carbide ceramics components with both high density and hardness with lower cost by lowering sintering temperatures, that is, 200K for pressureless sintering and 350K for hot-pressing.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DA LITERATURA	
2.1. Considerações Sobre o Material Carbeto de Boro	03
2.2. Diagrama de Fase do Boro-Carbono	03
2.3. Estrutura Cristalina do Carbeto de Boro	04
2.4. Síntese do Carbeto de Boro	05
2.4.1. Redução Carbotérmica do Anidrido Bórico ou do Ácido Bórico	05
2.4.2. Redução de Anidrido Bórico com Magnésia na Presença de Negro de Fumo	07
2.5. Propriedades Químicas do Carbeto de Boro	07
2.6. Propriedades Físicas do Carbeto de Boro	09
2.6.1. Propriedades Intrínsecas	09
2.6.2. Propriedades Termodinâmicas	09
2.6.3. Propriedades Térmicas	10
2.6.4. Propriedades Elétricas	11
2.6.5. Propriedades Mecânicas	11
2.7. Aplicações do Carbeto de Boro	14
2.8. Sinterização	17
2.8.1. Definição	17
2.8.2. Modelos Teóricos de Sinterização	19
2.8.3. Aditivos de Sinterização	26
2.9. Prensagem Uniaxial a Quente	28

2.10. Prensagem a Quente Assistida por Dilatometria	29
2.11. Sinterização de Carbetos de Boro	33
2.11.1. Prensagem Uniaxial a Quente do Carbetos de Boro	33
2.11.2. Sinterização sem Pressão do Carbetos de Boro	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. Matérias-Primas Utilizadas	38
3.1.1. Pó de Carbetos de Boro	38
3.1.2. Resina Fenólica	41
3.1.3. Pó de Óxido de Alumínio	41
3.1.4. Pó de B_2O_3	44
3.1.5. Pó de Ni	45
3.1.6. Pó de Ti	47
3.2. Composições Estudadas	48
3.3. Preparação das Misturas e Conformação dos Corpos de Prova	50
3.4. Sinterização sem Pressão	51
3.5. Prensagem Uniaxial a Quente Assistida por Dilatometria	53
3.6. Determinação de Densidades	57
3.7. Determinação das Fases Presentes nos Materiais	57
3.8. Estudo Microestrutural	57
3.9. Determinação das Propriedades Mecânicas	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. Sinterização sem Pressão	60
4.1.1. Composição BC-01	60
4.1.2. Composição BC-02	61

2.10. Prensagem a Quente Assistida por Dilatometria	29
2.11. Sinterização de Carbetos de Boro	33
2.11.1. Prensagem Uniaxial a Quente do Carbetos de Boro	33
2.11.2. Sinterização sem Pressão do Carbetos de Boro	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. Matérias-Primas Utilizadas	38
3.1.1. Pó de Carbetos de Boro	38
3.1.2. Resina Fenólica	41
3.1.3. Pó de Óxido de Alumínio	41
3.1.4. Pó de B_2O_3	44
3.1.5. Pó de Ni	45
3.1.6. Pó de Ti	47
3.2. Composições Estudadas	48
3.3. Preparação das Misturas e Conformação dos Corpos de Prova	50
3.4. Sinterização sem Pressão	51
3.5. Prensagem Uniaxial a Quente Assistida por Dilatometria	53
3.6. Determinação de Densidades	57
3.7. Determinação das Fases Presentes nos Materiais	57
3.8. Estudo Microestrutural	57
3.9. Determinação das Propriedades Mecânicas	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. Sinterização sem Pressão	60
4.1.1. Composição BC-01	60
4.1.2. Composição BC-02	61

4.1.3. Composição BC-03	67
4.1.4. Composição BC-04	73
4.2. Prensagem a Quente Assistida por Dilatometria	77
4.2.1. Influência da Composição	77
4.2.2. Influência da Temperatura	79
4.2.3. Influência da Pressão	83
4.2.4. Detalhamento da Análise Microestrutural	85
4.2.5. Microdureza e Tenacidade à Fratura (K_{IC})	97
4.3. Utilização de Ni e Ti como Aditivos para Sinterização sem Pressão do B_4C	98
5. CONCLUSÕES	109
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 . Diagrama de fase Boro-Carbono	04
Figura 2.2 . Estrutura cristalina romboédrica do carbeto de boro	05
Figura 2.3 . Representação esquemática do mecanismo de penetração em uma blindagem conjugada	17
Figura 2.4 . Microestruturas esquemáticas das três classes de sinterização	20
Figura 2.5 . Mecanismo de sinterização. Todos levam ao crescimento do pescoço. Somente os mecanismos 4,5 e 6 levam a densificação	22
Figura 2.6 . Secção transversal de um poro aberto, estágio intermediário do processo de sinterização	22
Figura 2.7 . Sinterização via fase líquida. Gota de líquido entre duas esferas sólidas, exerce pressão no sentido de atraílas	23
Figura 2.8 . Seqüência de estudos de prensagem a quente que podem ser usados na pesquisa do(s) mecanismo(s) controlador(es) da densificação	32
Figura 3.1 . Distribuição de tamanho de partícula do pó de B ₄ C F-1200	39
Figura 3.2 . Espectro de difração de raios X do pó de B ₄ C F-1200	40
Figura 3.3 . Morfologia das partículas do pó de B ₄ C F-1200 (MEV)	40

Figura 3.4	. Distribuição do tamanho de partículas do alumina BACO (G450)	42
Figura 3.5	. Morfologia das partículas da alumina BACO (G450) (MEV)	43
Figura 3.6	. Espectro de difração de raios X do pó de alumina BACO (G450)	43
Figura 3.7	. Morfologia do pó de Ni (MEV)	45
Figura 3.8	. Espectro de difração de raios X do pó de Ni	46
Figura 3.9	. Morfologia do pó de Ti (MEV)	47
Figura 3.10	. Espectro de difração de raios X do pó de Ti	48
Figura 3.11	. Forno tubular com resistência de grafite utilizado para o estudo de sinterização sem pressão	52
Figura 3.12	. Croqui simplificado do equipamento de prensagem uniaxial a quente	55
Figura 3.13	. Detalhe do forno de indução do equipamento de prensagem a quente	56
Figura 3.14	. Esquema de impressão provocada por um indentador Vickers	59
Figura 4.1	. Superfície de fratura observada por MEV do material de composição BC-02	65
Figura 4.2	. Amostra BC-02 Sinterizada a 2473K/1h, (a) superfície polida (b) superfície atacada eletroliticamente	65

Figura 4.3	. Resultado do ensaio de resistência mecânica a flexão em 4 pontos para o material de composição BC-02, sinterizado a 2473K/1h	66
Figura 4.4	. Superfície de fratura do material de composição BC-03 sinterizado a 1973K/1h (MEV)	70
Figura 4.5	. Superfície de fratura do material de composição BC-03 sinterizado a 2223K/15 min (MEV)	70
Figura 4.6	. Superfície de fratura do material de composição BC-03 sinterizado a 2223K/1h (MEV)	71
Figura 4.7	. Superfície de fratura do material de composição BC-03 sinterizado a 2273K/1h (MEV)	71
Figura 4.8	. Superfície de fratura do material de composição BC-03 sinterizado a 2393K/1h (MEV)	72
Figura 4.9	. Diagrama de fase B2O3-Al2O3	75
Figura 4.10	. Superfície de fratura do material de composição BC-04 sinterizado a 2373K (MEV)	76

- Figura 4.11 . Superfície de fratura do material de composição BC-04. Região que mostra grandes poros e realça a presença de fase líquida entre os grãos, MEV 76
- Figura 4.12 . Influência da composição no processo de prensagem a quente 78
- Figura 4.13 . Influência da temperatura no processo de prensagem a quente. Densidade Relativa em função do Tempo 80
- Figura 4.14 . Influência da temperatura no processo de prensagem a quente. Taxa de Densificação em função do tempo 80
- Figura 4.15 . Influência da temperatura no processo de prensagem a quente. Taxa de Densificação em função Densidade Relativa 81
- Figura 4.16 . Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições 1973K/60 min/20 MPa (MEV) 81
- Figura 4.17 . Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições 2023K/60 min/20 MPa (MEV) 82
- Figura 4.18 . Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições 2073K/60 min/20 MPa (MEV) 82
- Figura 4.19 . Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições 2123K/60 min/20 MPa (MEV) 83

- Figura 4.20 . Influência da pressão no processo de prensagem a quente. Densidade Relativa em função do Tempo 86
- Figura 4.21 . Influência da pressão no processo de prensagem a quente. Densificação em função do Tempo 87
- Figura 4.22 . Influência da pressão no processo de prensagem a quente. Taxa de Densificação em função da Densidade Relativa 87
- Figura 4.23 . Taxa de densificação em função da pressão aplicada para valores de densidades constantes iguais a: $\rho=70\%$; $\rho=80\%$ e $\rho=90\%$ da densidade teórica 88
- Figura 4.24 . Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2073K/60 min/10 MPa (MEV) 89
- Figura 4.25 . Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2073K/60 min/20 MPa (MEV) 89
- Figura 4.26 . Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2073K/60 min/25 MPa (MEV) 90
- Figura 4.27 . Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2073K/60 min/30 MPa (MEV) 90

- Figura 4.28 . Análise micrográfica do material prensado a quente (2073K/60 min/20 MPa)
(A) Imagem de elétrons secundários (MEV)
(B) Imagem de raios X de $AlK_{\alpha 1}$ 92
- Figura 4.29 . Espectro de difração de raios X do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições de 20MPa/2073K/1h 93
- Figura 4.30 . Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20MPa/2073K/1h, MET 94
- Figura 4.31 . Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20MPa/2073/1h, MET. Difração eletrônica da fase $Al_{18}B_4O_{33}$ 94
- Figura 4.32 . Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20MPa/2073/1h, MET. Difração eletrônica da fase Al_2O_3 95
- Figura 4.33 . Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20MPa/2073/1h, MET. Difração eletrônica da fase grafite parcialmente orientada 95

- Figura 4.34 . Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20MPa/2073/1h, MET. Difração eletrônica da fase boro metálico 96
- Figura 4.35 . Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20MPa/2073/1h, MET. Difração eletrônica da fase B_2O_3 96
- Figura 4.36 . Superfície de fratura do material BTiNi-01 sinterizado a 2373K (MEV) 104
- Figura 4.37 . Superfície de fratura do material BTiNi-02 sinterizado a 2373K (MEV) 105
- Figura 4.38 . Superfície de fratura do material BTiNi-03 sinterizado a 2373K (MEV) 105
- Figura 4.39 . Superfície de fratura do material BTi sinterizado a 2373K (MEV) 106
- Figura 4.40 . Superfície de fratura do material BNi sinterizado a 2373K (MEV) 106
- Figura 4.41 . Análise micrográfica do material BNi sinterizado a 2373K
(A) Imagem de elétrons secundários (MEV)
(B) Imagem de raios X de $NiK_{\alpha 1}$ 107
- Figura 4.42 . Superfície polida e atacada eletroliticamente do material BNi sinterizado a 2373K (MEV) 108

Figura 4.43 . Superfície polida e atacada
eletroliticamente do material BNi
sinterizado a 2373K. Microscopia Ótica 108

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 . Variação da microdureza Vickers (GPa) em função da carga aplicada para alguns materiais cerâmicos	12
Tabela 2.2 . Propriedades elásticas do carbetto de boro em função do teor de carbono na fase homogênea	14
Tabela 2.3 . Mecanismos de sinterização no estado sólido	23
Tabela 2.4 . Funções dos aditivos na sinterização no estado sólido	27
Tabela 3.1 . Análise química do pó de B ₄ C F-1200	39
Tabela 3.2 . Análise química das impurezas da resina Thor mod.278	41
Tabela 3.3 . Análise química da alumina BACO(G450)	44
Tabela 3.4 . Composições estudadas	49
Tabela 4.1 . Variação da densidade do material de composição BC-01 em função do processamento	61
Tabela 4.2 . Variação da densidade do material de composição BC-02 em função do processamento	63
Tabela 4.3 . Variação da densidade do material de composição BC-03 em função do processamento	70

Tabela 4.4 .	Variação da densidade, microdureza e KIC em função da condições de sinterização	75
Tabela 4.5 .	Densidade relativa e propriedades mecânicas dos materiais prensados a quente	97
Tabela 4.6 .	Variação da densidade relativa e propriedades mecânicas em função da composição e temperatura para os materiais aditivados com Ni e/ou Ti	103
Tabela 4.7 .	Fases presentes após sinterização a 2373K para o B ₄ C aditivado com Ti e/ou Ni	104

1. INTRODUÇÃO

O carbeto de boro (B_4C) é um material cujas ligações químicas são essencialmente covalentes. Estas ligações conferem ao material propriedades tais como:

- Alta dureza, sendo o terceiro material mais duro, superado apenas pelo nitreto de boro e o diamante.
- Alto módulo de elasticidade (450 GPa).
- Alto ponto de fusão de 2723K.
- Baixa densidade (2,52 g/cm³)
- Resistência à flexão de 300 a 500 MPa

Outra importante propriedade do B_4C é a alta seção de choque para neutrons térmicos (600 barn), devido a alta concentração do isótopo boro-10 presente, em torno de 20% do total de boro. Esta propriedade combinada com a alta estabilidade e refratariedade torna o B_4C um material de grande importância na tecnologia nuclear.

As principais aplicações tecnológicas do B_4C são:

- Material abrasivo, na forma de pó.
- Ferramentas de corte e componentes resistentes a abrasão.
- Material absorvedor de neutrons em reatores nucleares.
- Blindagem balística, inclusive para aeronaves, devido sua baixa densidade e alto módulo elástico.

A utilização de componentes de B_4C é limitada devido ao seu alto custo e em função da oxidação ao ar em temperaturas relativamente baixas. O alto custo é devido, principalmente, as dificuldades oriundas da etapa de sinterização, provocadas pelas fortes ligações covalentes entre os átomos, ocasionando

um baixo coeficiente de difusão e conseqüentemente baixa taxa de densificação.

Para se produzir componentes de B_4C com alta densidade geralmente se utiliza a técnica da prensagem a quente. Tal técnica, que consiste em se aplicar altas pressões juntamente com a temperatura, durante o processo de sinterização, tem como principal desvantagem o alto custo e limitações da geometria do produto. O B_4C também pode ser densificado por sinterização sem pressão. Neste caso torna-se necessária presença de aditivos no sentido de melhorar a sinterabilidade do B_4C .

Neste trabalho estudou-se a influência de aditivos na densificação do B_4C , tanto para o processo de prensagem a quente quanto para a sinterização sem pressão. Os aditivos utilizados foram C, B_2O_3 , Al_2O_3 , Ni e Ti.

Para caracterizar os materiais produzidos utilizou-se medidas de densidade, difração de raios X, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e foram analisadas as propriedades mecânicas de microdureza (HV), tenacidade a fratura (K_{Ic}) e módulo de ruptura a flexão (σ_{rup}). Após a análise de todas as informações geradas foi possível propor o(s) mecanismo(s) responsável(is) pela densificação de cada material.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Considerações Sobre o Material Carbeto de Boro.

O composto carbeto de boro foi preparado e identificado por Joly em 1883 e por Moissan, em 1884, respectivamente como B_3C e B_6C ⁽¹⁾. A fórmula B_4C foi proposta por Rigdway⁽²⁾, em 1934, que estudou este material, propondo sua utilização como um novo material abrasivo e resistente ao desgaste. Hoje sabe-se que há um grande campo de fase homogêneo variando de $B_{4,0}C$ - $B_{10,5}C$ ⁽³⁻⁷⁾.

2.2 - Diagrama de Fase Boro-Carbono.

No período de 1955-1960 foram propostas uma série de diagramas de fases, para o sistema B-C, havendo muita controvérsia entre eles⁽³⁾. Somente após os trabalhos de Elliott⁽⁴⁾, Kieffer e colaboradores⁽⁵⁾ e Bouchacourt e Thévenot^(6,7) que se constatou a existência de um campo de fase homogêneo entre 9 a 20 at.%C, como pode ser visto na Figura 2.1.

O carbeto de boro funde congruentemente a 2773 K (13,3% C, ponto (F) da Figura 2.1) e forma um eutético (E) entre compostos ricos em carbono e grafite. Para compostos ricos em boro existe uma transformação (P), com uma solução sólida (B-romboédrico carbeto de boro) com menos de 1 at.% de Carbono ⁽⁶⁾.

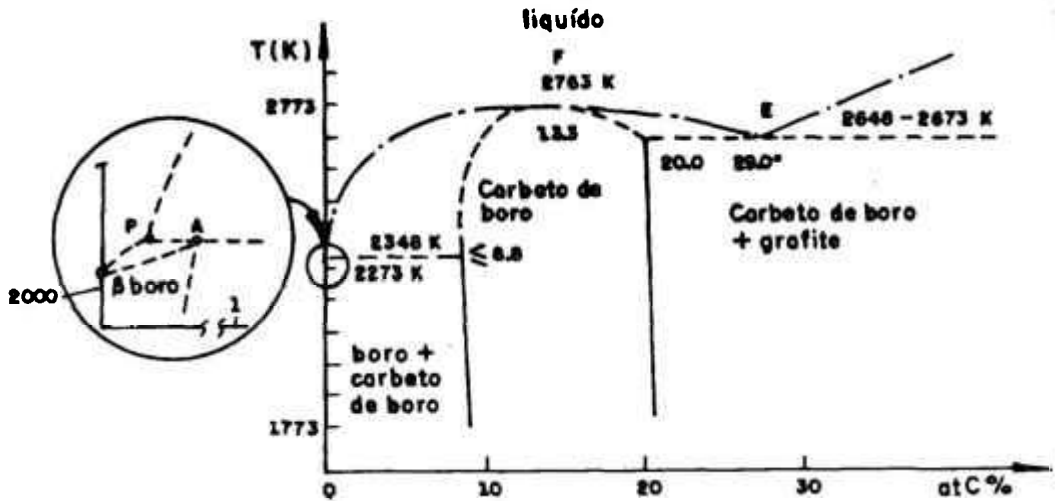


Figura 2.1. Diagrama de fase Boro-Carbono.

2.3 - Estrutura Cristalina do Carbeto de Boro.

Clark e Hoard⁽⁸⁾ determinaram que a estrutura cristalina do carbeto de boro é do tipo romboédrica. A célula unitária contém 15 átomos correspondendo à composição $B_{12}C_3$, (ou B_4C), conforme pode ser visto na Figura 2.2.

Estudos posteriores utilizando ressonância nuclear magnética (RNM)⁽⁹⁾, demonstraram que cerca de 60% das cadeias C-C-C são ocupadas por boro, tendo sido proposta a fórmula $B_{12}(CBC)$ ou $B_{13}C_2$. Portanto, a substituição de átomos de carbono por átomos de boro, em solução sólida, se dá em composições entre $B_{12}C_3$ e $B_{13}C_2$.

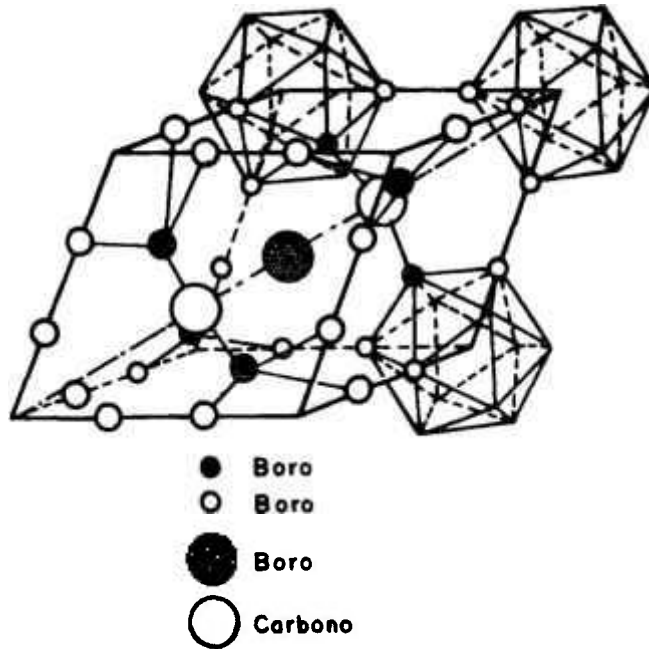


Figura 2.2. Estrutura cristalina romboédrica do carbeto de boro.

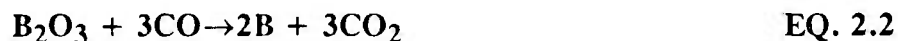
2.4 - Síntese do Carbeto de Boro.

2.4.1 - Redução carbotérmica do anidrido bórico (B_2O_3) ou do ácido bórico (H_3BO_3)^(1,10).

A reação global é dada por



A reação é altamente endotérmica ($\Delta H=1812\text{kJ/mol}$), e ocorre em dois estágios:



Na prática pelo menos dois processos podem ser seguidos:

i) Utilizando-se um forno a arco voltaico.

Neste caso ocorre fusão total da mistura, principalmente na região central do forno, onde a temperatura é maior. Na região central do forno a uma temperatura entre 2473-2773 K, a reação resulta num material de composição entre B_4C a $\text{B}_{4,3}\text{C}$, contendo poucos porcentos de grafite livre. O produto da reação é então britado e moído para produzir uma distribuição granulométrica apropriada ao uso final. A contaminação introduzida durante a moagem pode ser eliminada através de um tratamento de lavagem com ácido.

Todo material contido nas outras regiões do forno, onde a temperatura varia de 1473-2473K, trata-se de material que não reagiu ou reagiu parcialmente, devendo portanto ser reciclado.

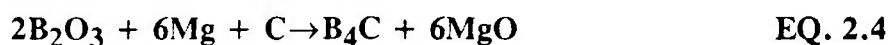
ii) Utilizando-se um forno tubular de grafite.

Neste caso em temperaturas entre 1973-2073K, sob atmosfera protetora, é possível se obter um carbetto de boro estequiométrico (B_4C) e de granulometria fina (0,5-5,0 μm). A grande desvantagem deste processo é a menor

capacidade de produção, quando comparado com o processo utilizando o forno a arco.

2.4.2 - Redução de anidrido bórico com magnésia na presença de negro de fumo⁽¹¹⁾.

A reação global é dada por:



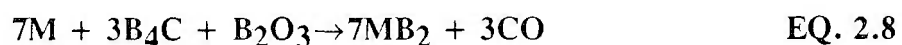
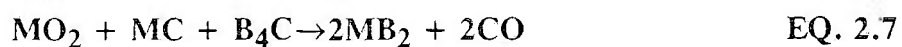
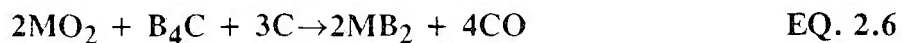
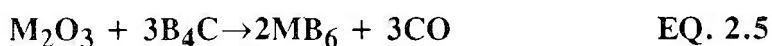
Esta reação é extremamente exotérmica e ocorre espontaneamente após a ignição em um forno entre 1273-1473K. Para eliminar a magnésia (MgO), boretos (MgB₂, etc) e Mg não reagido, o produto final é lavado com H₂SO₄ ou HCl, seguido de lavagem com água quente. Por este processo se obtém B₄C estequiométrico com partículas finas (0,1 - 5μm). Para obter um produto isento de carbono livre, utiliza-se o processo de purificação a vácuo em alta temperatura (1873K, 10⁻²mbar, 2h), desta maneira elimina-se também o magnésio residual.

2.5 - Propriedades Químicas do Carbeto de Boro.

O carbeto de boro é um dos compostos mais estáveis formado por ligações químicas essencialmente covalentes, envolvendo os quatro orbitais 2s, 2px, 2py e 2pz. Sua entalpia de formação é baixa (-38,9 a -71,5kJ/mol). Pós muito finos são lentamente oxidados em ar úmido a temperatura ambiente⁽¹²⁾. O teor de oxigênio e água aumenta com o tempo e se forma na superfície 'B₂O₃'HBO₃ ou H₃BO₃.

A oxidação ao ar de B_4C denso começa a 873K e um fino filme transparente de B_2O_3 é formado. Até 1473K o processo de oxidação é determinado pela difusão do oxigênio através desta camada oxidada⁽¹³⁾.

O B_4C não é atacado por reagentes químicos a frio, porém é oxidado por oxiácidos a quente (HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, etc) e atacado por sais fundidos como carbonatos alcalinos, por cloretos a 873K, por brometos a 1073K e por óxidos metálicos (metal de transição) a elevada temperatura formando monóxido de carbono mais boreto do metal⁽¹⁾. As reações podem ser esquematizadas como :



Metais como ferro, níquel, titânio e zircônio reagem com B_4C acima de 1273K formando boretos; já o alumínio e o silício entram na rede de forma substitucional, formando compostos ternários.⁽¹¹⁾

2.6 - Propriedades Físicas do Carbeto de Boro.

2.6.1 - Propriedades Intrínsecas⁽¹⁾

- massa molecular 55,25g
- a densidade do carbeto de boro, dentro do campo de homogeneidade aumenta linearmente com o teor de carbono, como visto em 2.2, de acordo com a seguinte relação.

$$d(\text{g/cm}^3) = 2,422 + 0,0048 [\text{C}] \text{at.}\% \quad \text{EQ. 2.10}$$

$$\text{com } 8,8 \text{ at.}\% \leq [\text{C}] \leq 20,00 \text{ at.}\%$$

A densidade medida para o B_4C é $2,52\text{g/cm}^3$; B_{13}C_2 , $2,488\text{g/cm}^3$ e $\text{B}_{10,4}\text{C}$, $2,465\text{g/cm}^3$

- teor de boro = 78,26% em peso (para B_4C)
- teor de carbono = 21,74% em peso (para o B_4C)
- isótopos: o boro possui dois isótopos, o ^{10}B e o ^{11}B , sendo encontrado na natureza nas quantidades de 18,8 e 81,2% em peso, respectivamente. O ^{10}B possui secção de choque de 3850 barns e o ^{11}B de 0,05barn para neutrons térmicos (com energia de 0,025 eV).

2.6.2 - Propriedades Termodinâmicas^(1,11)

- entalpia de formação ($\Delta H_{298,15}^{\circ}$): os valores variam de $-38,9\text{kJ/mol}$ a $-71,5\text{kJ/mol}$.

- entropia: $S^{\circ}_{298,15} = 6,483 \pm 0,03 \text{ cal k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- calor específico:

$$C_p(\text{cal/mol.K}) = 22,99 + 5,40 \times 10^{-3} T - 10,72 \times 10^{-5} T^2 \quad \text{EQ.2.11}$$

- temperatura de fusão = 2723K
- temperatura de ebulição = 3773K
- calor de combustão: 12.400 Kcal Kg⁻¹

2.6.3 - Propriedades Térmicas

• coeficiente de dilatação térmica: varia de acordo com a temperatura segundo a relação,

$$\alpha = 3,016 \times 10^{-6} + 4,30 \times 10^{-9} t - 9,18 \times 10^{-13} t^2 (t^{\circ}\text{C}) \quad (14) \quad \text{EQ.2.12}$$

e valores médios:

$$\alpha = 5,73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (300 - 1970\text{K}) \quad (15)$$

- condutividade térmica:

$$K = 0,125 \text{ W.cm}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \quad (873\text{K})$$

• difusão: o boro difunde mais rapidamente no carbono que o carbono no boro. O coeficiente de difusão do boro no carbono varia de acordo com a equação:

$$D = 3,02 \exp(-28625/T) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad \text{EQ. 2.13}$$

2.6.4 - Propriedades Elétricas

O carbeto de boro é um semicondutor do tipo p, com um "gap" de banda de valência de 1,64eV⁽¹⁾. A resistividade elétrica a temperatura ambiente é da ordem de 0,1 a 10Ωcm, este valor diminui com o aumento da temperatura e depende da orientação cristalina⁽¹⁾.

2.6.5 - Propriedades Mecânicas.

- Dureza: o carbeto de boro é um dos materiais mais duros que existem, sendo superado apenas pelo diamante e nitreto de boro cúbico. Medidas de dureza geralmente, geram resultados conflitantes e de difíceis comparações devido a variações na preparação da amostra e condições de ensaio^(3,6,16). Na Tabela 2.1 pode-se observar a alta dureza do carbeto de boro quando comparado com outros materiais cerâmicos em função da carga aplicada, onde observa-se que o valor de dureza diminui com o aumento da carga⁽¹⁶⁾. A dureza do carbeto de boro aumenta com o aumento do teor de carbono⁽¹⁷⁾ e diminui com a presença de grafite livre^(3,17,19).

Tabela 2.1 - Variação da microdureza Vickers (GPa) em função da carga aplicada para alguns materiais cerâmicos⁽¹⁶⁾.

MATERIAL	CARGA APLICADA (g)			
	10	100	1.000	10.000
	DUREZA (GPa)			
Carbeto de boro	35,0	32,1	29,7	27,6
Carbeto de zircônio	23,6	19,7	17,0	15,3
Carbeto de tungstênio	12,8	10,6	9,6	8,2
Diboreto de titânio	20,6	14,2	13,2	12,2
Alumina **	11,0	10,6	10,4	10,0
Alumina ***	18,2	14,8	12,0	9,5
Calcita	1,3	1,2	1,1	1,0
Quartzo	11,6	9,2	7,4	5,8

* material prensado a quente.

** material com tamanho de grão menor que 10 μ m.

*** material com tamanho de grão maior que 10 μ m.

• Desgaste: devido a alta dureza e resistência, o carbeto de boro só é inferior em resistência à abrasão, ao diamante; expressa em unidades arbitrárias, a resistência à abrasão tem o diamante como o 1^o da escala com 0,613, seguido do carbeto de boro com 0,422 e carbeto de silício com 0,314. O coeficiente de fricção e a resistência ao desgaste de amostras de B₄C prensadas a quente foram medidas sob vácuo na faixa de temperatura entre 293 - 1673K⁽¹⁹⁾, onde observou-se que o coeficiente de fricção decresce com o aumento da temperatura até 1673K, ao passo que a taxa de desgaste aumenta gradualmente até 673K, então decresce e se torna muito pequena entre 1073-1273K, aumentando novamente até 1673K⁽¹⁹⁾.

- Resistência mecânica à flexão (τ_F): todas as determinações de resistência mecânica devem levar em conta a composição, a distribuição de poros, o tamanho de grão etc. Para materiais prensados a quente a resistência à flexão varia de 300 a 500MPa e para materiais sinterizados sem pressão, de 150 a 350MPa(13,18,20,23). Ao ar a resistência decresce entre 873 a 1273K, devido a oxidação superficial formando B_2O_3 (24), acima desta temperatura resulta numa completa degradação da resistência mecânica(13). Medidas realizadas sob atmosfera de nitrogênio demonstraram que ocorre apenas um pequeno decréscimo na resistência mecânica, variando de 380MPa a temperatura ambiente para 340MPa a 1500K(24,25).

- Tenacidade à fratura(K_{IC}): medidas feitas através dos métodos de indentação e barra entalhada dão variações entre 2,9 - 3,7 MPa $m^{1/2}$ (13,21,22)

- Propriedades elásticas: na Tabela 2.2 pode ser observada a variação das propriedades elásticas, módulo de Young (E), módulo de cisalhamento (G), módulo de Poisson (V), em função do teor de carbono na fase homogênea onde se observa que os módulos elásticos diminuem com a diminuição do teor de carbono.(11)

Tabela 2.2 - Propriedades elásticas do carбето de boro em função do teor de carbono na fase homogênea. (11)

CARBONO (%)	E (GPa)	G (GPa)	v
20,0	471	200	0,18
18,2	465	197	0,18
15,4	466	197	0,18
13,3	450	189	0,19
11,5	351	150	0,17
10,0	348	150	0,16

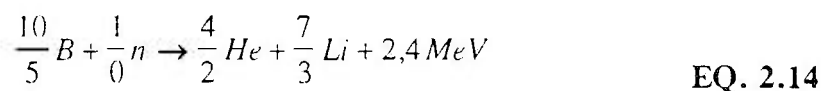
2.7 - Aplicações do Carбето de Boro.

A maior aplicação industrial do carбето de boro é como abrasivo na forma de pó ou granulado. O material é disponível com tamanhos de partículas que variam desde menores que 1 μ m até cerca de 10mm, usado no polimento e lapidação de materiais duros como carbetos cementados, cerâmicas técnicas, etc. A segunda aplicação é na produção de componentes resistentes ao desgaste como por exemplo, bico para jateamento de areia, bico para equipamento do corte por jato de água, almofariz e pistilo^(11,26,27). A partir de 1967 devido a alta resistência ao impacto (770 MPa), baixa densidade e alto módulo elástico o carбето de boro foi utilizado como blindagem balística para proteção do piloto de helicópteros e de aviões militares^(28,29). Segundo Xavier e da Costa⁽²⁹⁾ uma análise detalhada dos mecanismos de destruição de uma blindagem conjugada apresenta a seguinte

seqüência de eventos: **(a)** O impacto do projétil com a face cerâmica cria ondas de choque compressivas com altíssimas pressões (27,6 GPa a 900 m/s). A onda atravessa o projétil e o material cerâmico nas suas respectivas velocidades sônicas, por exemplo, aço e carbeto de boro respectivamente 4860 m/s e 14590 m/s. A grande diferença nas velocidades sônicas resultam em um choque destas no interior do projétil ocasionando normalmente sua fragmentação. **(b)** Quando a ponta do projétil atinge o alvo, uma região muito pequena é submetida a alta compressão, o que provoca o aparecimento de um cone de fraturas que vai transmitir esta compressão a placa de material dúctil. Esta pressão vai ser agora distribuída por uma grande área resistente muito maior e absorvida pela deformação plástica da chapa. Neste caso o projétil desacelera, sua ponta é destruída e experiências mostram que 20% de sua velocidade é perdida. **(c)** Quando o material atrás do cerâmico começa a absorver a pressão transmitida, deformando-se provoca a flexão do material cerâmico, o qual se fratura, a partir da superfície de máxima atração, em pequenas partículas que irão usinar o projétil como se fossem ferramentas de corte, havendo a dissipação de cerca de 40% de sua energia cinética. A eficiência depende de quão rigidamente possa o cerâmico estar fixo na chapa posterior mesmo após sua fratura. **(d)** Para que não haja a perfuração do conjugado, a energia restante deverá ser absorvida pelo material dúctil. Na Figura 2.3 é possível observar uma montagem esquemática da ação da blindagem quando do impacto do projétil perfurante.

O carbeto de boro é também utilizado como componente de termopar para altas temperaturas. O termopar consiste de um tubo de grafite, uma barra de B_4C e uma conexão de BN entre eles. Este termopar pode ser utilizado entre 873 a 2473K, em atmosfera de gás inerte ou vácuo^(30,31)

Uma das principais aplicações do B_4C é como absorvedor de neutrons térmicos⁽²⁷⁾. O isótopo ^{10}B reage com o neutron segundo a reação:



A maior parte (95%) da energia nuclear é produzida em reatores controlados por dois tipos de materiais absorvedores: de neutrons carbeto de boro (B_4C) ou uma liga ternária de prata, índio e cádmio (Ag-In-Cd). O carbeto de boro é um absorvedor de neutrons largamente utilizado devido ao alto conteúdo do isótopo ^{10}B (variando de 14,71% ^{10}B para o B_4C "natural" até 70,43% ^{10}B para um B_4C enriquecido a 90%), boa inércia química e alta refratariedade⁽¹¹⁾. A seção de choque do B_4C "natural" é de 755.barns. Para reatores do tipo PWR (pressurized water reactors) utilizado-se cilindros de B_4C feitos por sinterização sem pressão e com densidade em torno de 70% da teórica, já para reatores do tipo FBR (Fast Breeder Reactors), Superphenix e Phenix, o B_4C é preparado por prensagem a quente para se atingir a densidade necessária de aproximadamente 96% da teórica^(11,14,27,32,33). O tempo de vida médio de um absorvedor em reatores do tipo PWR é de 15 anos, ao passo que em reatores do tipo FBR é de um ano,

considerando-se a densidade máxima de capturas, respectivamente de $0,5 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ e $1,2 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ (11).

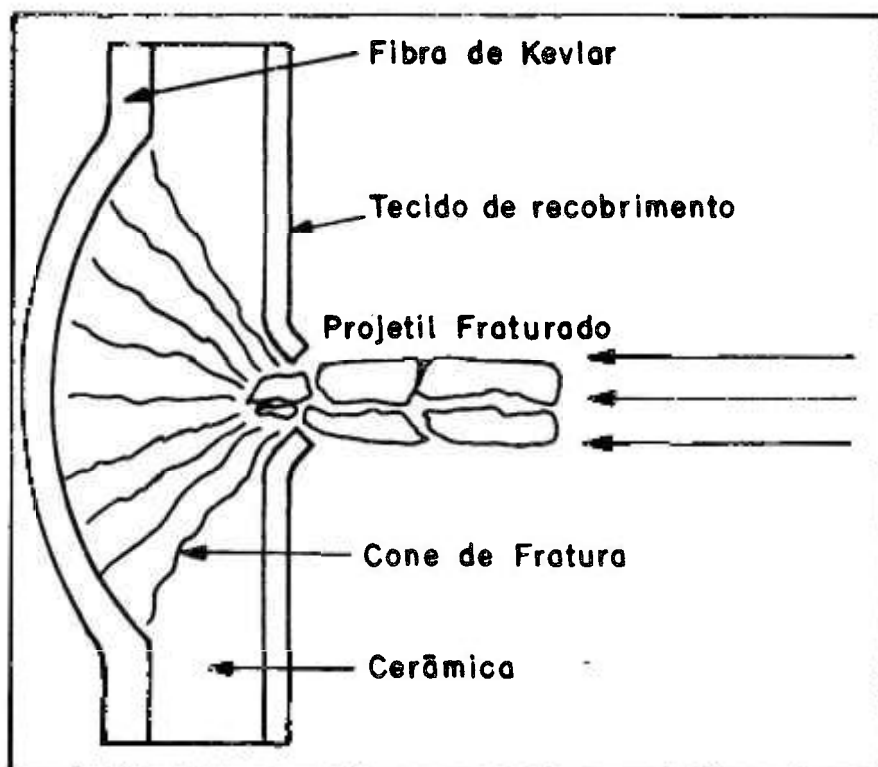


Figura 2.3. Representação esquemática do mecanismo de penetração em uma blindagem conjugada. (29)

2.8 - Sinterização

2.8.1 - Definição

Existe muita controvérsia sobre a definição do termo "sinterização". Segundo Hausner⁽³⁴⁾, em um criterioso estudo na literatura sobre tecnologia de pó e sinterização revela que o termo "sinterização" é freqüentemente utilizado de maneira errada ou equivocada. Apesar de ser difícil uma

definição única, universal do termo sinterização, uma vez que são várias as técnicas possíveis para obter um corpo por sinterização⁽³⁵⁾, muitos autores buscam definições sobre o processo de sinterização, das quais destacam-se:

- Sinterização é a ligação das partículas de uma massa de pó por atração molecular (ou atômica) no estado sólido por aplicação de calor, causando fortalecimento da massa e resultando em possível densificação e recristalização por transporte de matéria⁽³⁶⁾.

- Sinterização é a aglomeração por meios térmicos. Divide-se em sinterização em sólidos, quando a aglomeração se dá por difusão sólida e sinterização em fase líquida, quando por ação capilar de um líquido e difusão através de um líquido (o qual solidificará mais tarde).⁽³⁷⁾

- Sinterização é o processo segundo o qual partículas finas de um material se unem entre si. O processo é geralmente acompanhado por um aumento na resistência mecânica, ductibilidade e ocasionalmente por um aumento na densidade.⁽³⁸⁾

- Sinterização é o conjunto de fenômenos a temperatura elevada que levam à agregação de um pó na forma de um corpo sólido resistente e coerente.⁽³⁹⁾

- Sinterização é o processo térmico que resulta na redução da área de superfície pela formação do

contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e normalmente densificação. (40)

- Sinterização é um processo termicamente ativado, que consiste na consolidação, possível densificação e recristalização, e ligação, obtida por tratamentos térmicos de pós, durante ou após a compactação, em temperaturas abaixo do ponto de fusão do componente principal e envolve o transporte de matéria em escala atômica. (41)

- Sinterização é o termo usado para descrever a consolidação do produto durante a queima. (42)

2.8.2 - Modelos Teóricos de Sinterização

O principal objetivo de qualquer tratamento teórico sobre sinterização é determinar os mecanismos de transporte de material e calcular quantitativamente a influência dos parâmetros importantes no processo. Estes parâmetros são o tempo, a temperatura, o tamanho de partícula, a área de superfície, a atmosfera de sinterização, a entropia ou densidade de defeitos, etc. (40)

Pode-se destacar três classes de sinterização, Figura 2.4, que são:

- i) sinterização no estado sólido;
- ii) vitrificação;
- iii) sinterização em presença de fase líquida,

representando partículas, Figura 2.5, e que é definido como a parte do processo que começa com a formação dos contatos durante a compactação, seguida pela formação e crescimento dos pescoços até o ponto em que estes começam a se interferirem. O pescoço vai crescendo por transporte da matéria, quer a partir da fronteira do grão (mecanismos 4,5,6 que provocam a contração linear e densificação) quer a partir das superfícies livres dos poros (mecanismo 1, 2 e 3) conforme pode ser visto na Tabela 2.3. Este transporte é devido a diferenças de curvatura ou de pressão nas superfícies internas do compacto. O estágio inicial termina ao fim de cerca de 3 a 5% de retração linear, quando o tamanho do pescoço se aproxima dos 30%. O estágio intermediário consiste na densificação do compacto acompanhada pelo decréscimo do tamanho dos poros interligados. O sistema é agora descrito por um conjunto de poliedros de tal forma que permita uma ocupação perfeita do espaço tridimensional com poliedros, idênticos e tendo nas arestas comuns, a cada três poliedros um poro aberto longitudinal, Figura 2.6. A cinética da sinterização é agora melhor descrita pela taxa de densificação, ou pela taxa de redução da porosidade. Por colapso dos canais, a porosidade aberta dá origem a porosidade fechada, característica do estágio final.

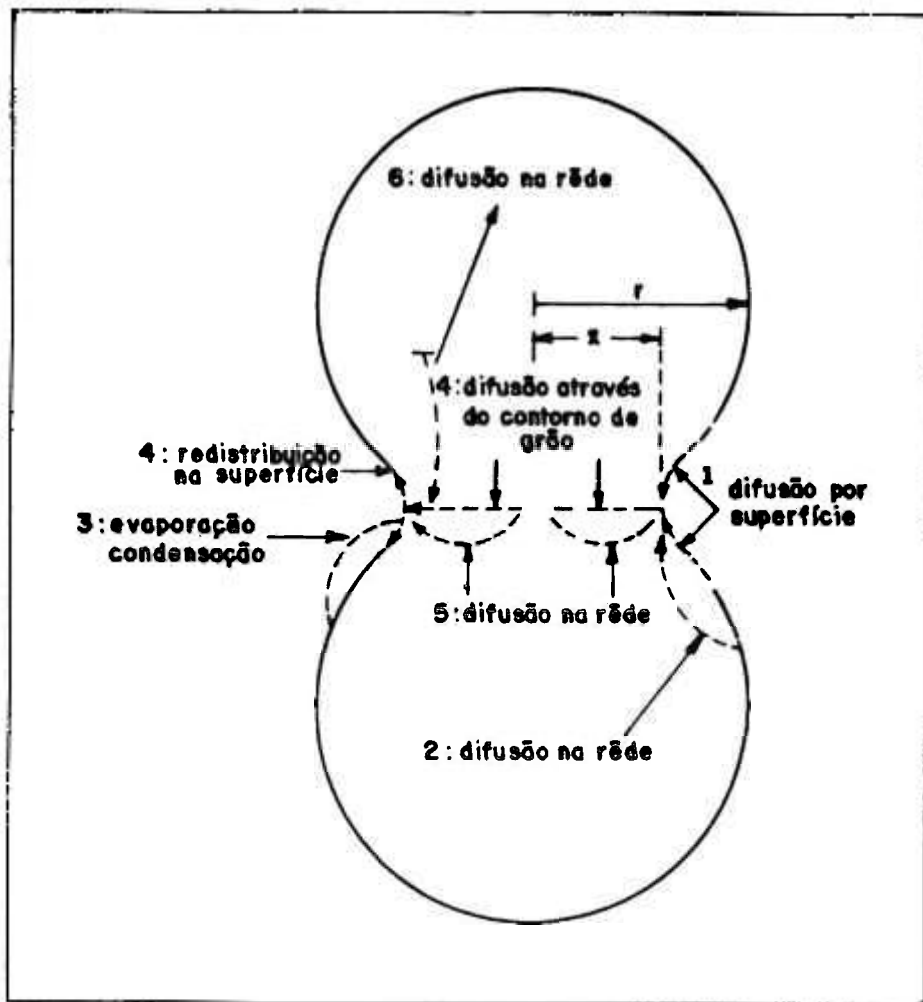


Figura 2.5. Mecanismo de sinterização. Todos levam ao crescimento do pescoço. Somente os mecanismos 4, 5 e 6 causam densificação. (40)

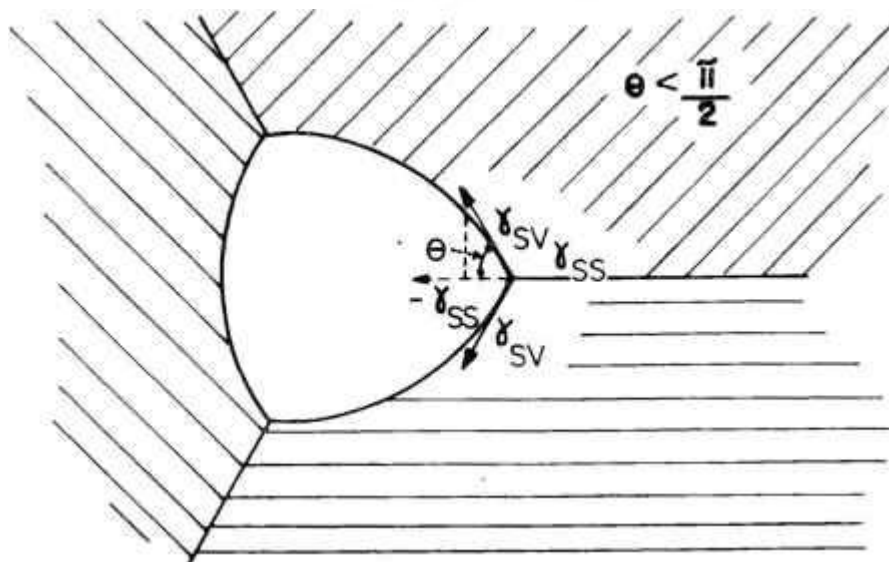


Figura 2.6. Seção transversal de um poro aberto, estágio intermediário do processo de sinterização, onde: θ = ângulo diedro, γ_{SS} = energia de interface sólido-sólido, γ_{SV} = energia de interface sólido-vapor. (35)

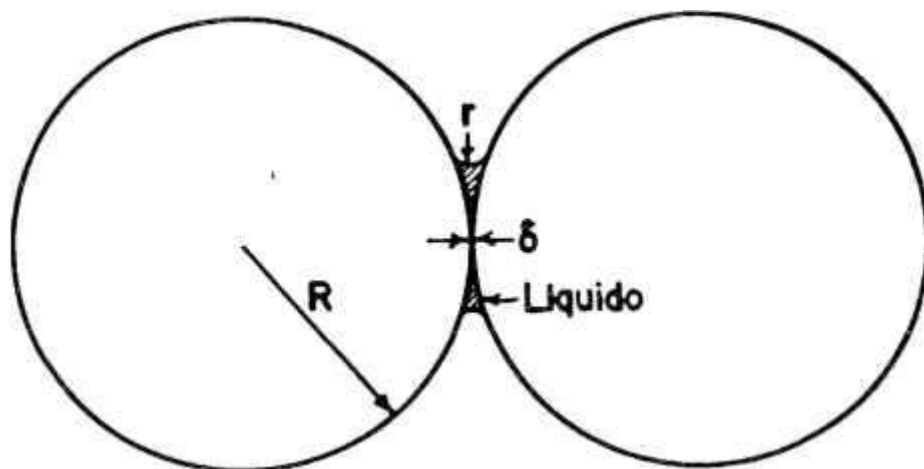


Figura 2.7. Sinterização via fase líquida. Gota de líquido entre duas esferas sólidas, exerce pressão, no sentido de atrai-las.

Tabela 2.3 - Mecanismos de sinterização no estado sólido.

Mecanismo	Caminho do Transporte	Fonte	Sumidouro
1	Difusão Superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão na Rede	Superfície	Pescoço
3	Evaporação Condensação	Superfícies	Pescoço
4	Difusão pelo Contorno de Grão	Contorno de Grão	Pescoço
5	Difusão na Rede	Discordância	Pescoço
6	Difusão na Rede	Discordância	Pescoço

O estágio final inclui o isolamento e a eliminação gradual dos poros residuais. No estágio final os poros fechados no final do estágio anterior, formam agora um conjunto de poros isolados nos vértices comuns a cada quatro

poliedros. Os poliedros são os mesmos do estágio intermediário. A taxa de sinterização é, de modo análogo, descrita pela taxa de densificação ou pela redução da porosidade. Dois fenômenos que eram de pouca importância nos estágios anteriores, tornam-se agora de grande importância, quais sejam, o crescimento de grão que torna-se rápido e pode impedir a densificação e o aumento da pressão de gases insolúveis no interior dos poros, fechados, que vai de encontro às forças que promovem a densificação podendo fazê-la parar antes de se atingir porosidade nula, ou até inverter o processo, provocando expansão do corpo cerâmico em vez da densificação. (35, 40, 41, 43-51)

ii) Vitrificação: Nesta classe, líquido em quantidade suficiente para poder encher completamente o espaço dos poros iniciais, envolve as partículas sólidas, podendo haver interação química. Os poros existem dispersos na fase líquida e são eliminados progressivamente devido às forças de tensão superficiais nas superfícies internas destes. A cinética de sinterização nesta classe é controlada essencialmente pelas propriedades reológicas do líquido. (35)

iii) Sinterização por fase líquida fase. Nesta classe, a quantidade de líquido, à temperatura de sinterização, é insuficiente para preencher todo o espaço entre as partículas sólidas. A força motriz para densificação é oriunda da pressão capilar gerada pelo material fundido localizado entre as partículas sólidas, Figura 2.7. São três os estágios propostos por Kingery (52, 53) para sinterização

por presença de fase líquida. O primeiro estágio é o rearranjo das partículas. Neste estágio, é verificada uma rápida densificação, quer pelo deslocamento das partículas sólidas umas sobre as outras, quer pela ruptura de pontes de material entre as partículas provocada por altas tensões localizadas que conduzem a uma deformação plástica e por consequência um novo rearranjo. Depois do rearranjo ter sido completado os pontos de contato entre as partículas estão ainda sob a força capilar compressiva. O filme de líquido presente entre as partículas na região de contato é que está submetido a maior parte desta tensão e portanto está sujeito a uma pressão substancialmente maior que a massa fundida circundante. Se as partículas sólidas têm alguma solubilidade na fase líquida, um segundo estágio de densificação é observado, o de solução-precipitação. Devido ao diferencial de pressão, a solubilidade nos pontos de contato entre as partículas é maior que nos outros pontos da superfície das partículas sólidas e isto resulta numa transferência de material a partir dos pontos de contato, fazendo com que a distância centro-centro entre as partículas diminua e por consequência ocorra a densificação. A coalescência, terceiro estágio do processo de sinterização, ocorre quando contatos sólido-sólido são formados, sem haver uma fase líquida entre eles. Nesta situação haverá transferência de material entre a fase sólida, e esta poderá conduzir a uma futura densificação, com uma velocidade similar a encontrada na sinterização no estado sólido. (53-55)

2.8.3 - Aditivos de Sinterização

Numa análise simples, pode-se dizer que as variáveis controladas durante a sinterização são cinco, a saber: a temperatura, o tempo em determinada temperatura, a qualidade do pó, a pressão aplicada (se for utilizado prensagem a quente ou prensagem isostática a quente) e a composição (incluindo a atmosfera de sinterização e o uso de aditivos)⁽⁵⁶⁾. A série de efeitos que pode ser obtido pela seleção apropriada do aditivo de sinterização resulta numa grande área de pesquisa e está diretamente relacionada com o tipo de processo de sinterização envolvido, isto é:

i) Na sinterização por vitrificação: a densificação é obtida por fluência da fase viscosa para dentro do poro, a principal influência dos aditivos é na quantidade e viscosidade da fase viscosa.⁽⁵⁷⁾

ii) Na sinterização por fase líquida: a mudança microestrutural implica na "reconstrução" de grãos cristalinos por transferência de átomos por solução-difusão-reprecipitação através de uma fase líquida adjacente (vizinha) na temperatura de queima, um papel evidente para o aditivo consiste na provisão (fornecimento) de um líquido adequado. Tendo em vista o grande interesse pelas propriedades mecânicas a temperatura elevada, tem se buscado aditivos que possam cristalizar-se, ou como no caso dos "sialons", formando solução sólida com o nitrato de silício preexistente⁽⁵⁸⁾. Outra linha de aditivos sugere a formação

de líquidos transientes que podem evaporar a partir de tratamentos térmicos posteriores à densificação(59).

iii) Na sinterização no estado sólido: simplificada, são dois os requisitos que devem ser avaliados para uma densificação bem sucedida, o sistema do pó a ser tratado de maneira que a redução de energia superficial seja obtida pela taxa de densificação e o crescimento do grão e a interface nas fronteiras de grãos e poros. Estes dois requisitos oferecem muitas possibilidades para influência dos aditivos de sinterização no estado sólido. A tabela 2.4 apresenta um resumo das funções dos aditivos na sinterização via estado sólido.

Tabela 2.4 - Funções dos aditivos na sinterização no estado sólido(56).

Processo	Variável		
Densificação	Eliminação do Poro	Difusão na Rede	↑
	Eliminação do Poro	Difusão no contorno de grão	↑
	Eliminação do Poro	Energia superficial Gás/Sólido	↑
Crescimento de grão	Arraste de Poro	Difusão superficial, D_s	↓
	Arraste de Poro	Difusão na rede, D_l	↓
	"Ostwald ripining" de poros	Difusão na rede, D_l	↑
	"Ostwald ripining" de poros	Difusão no contorno de grão, D_{gb}	↑
	Arraste de contorno	Difusão através do contorno de grão, D_{gb}	↓
	Arraste de contorno	Difusão de impurezas, D_p	↓
	Crescimento de grão	Energia de crescimento de grão, γ_b	↑

As setas (↑↓) indicam se com o aumento da variável ocorre o aumento ↑ ou decréscimo ↓ da taxa do processo.

2.9 - Prensagem Uniaxial a Quente

O termo "*prensagem a quente*" como um procedimento de fabricação descreve o aumento da densificação por aplicação de pressão externa simultaneamente com a temperatura. Esta pressão serve para aumentar a força motriz normal para a densificação (redução da área superficial). O aumento da taxa de densificação permite na prática tempo e temperatura muito menores que a normalmente requeridos na sinterização sem pressão⁽⁶⁰⁾.

A prensagem uniaxial quente possui muitas aplicações industriais e é de ampla utilização nas áreas de pesquisa e desenvolvimento. O sistema de prensagem pode ser simples, como no modelo apresentado na Figura 3.12, entretanto tendem a ser mais complexos com o aumento da temperatura, pressão e materiais reativos. Além da redução de tempo e temperatura e se obter alta taxa de densificação, uma outra vantagem é a obtenção de tamanhos de grão bastante pequenos, podendo ser inferiores a $0,1\mu\text{m}$ ⁽⁶¹⁾. Como desvantagem da prensagem a quente uniaxial, está a severa limitação geométrica dos corpos a serem prensados, pois somente certas seções paralelepípedicas podem ser confeccionadas. Numa seção cilíndrica, quando a razão L/D for menor que 1, as dificuldades são poucas, mas para L/D entre 1 a 3, os problemas como a fricção com as paredes do molde e distribuição de pressão ao longo do compacto, tornam-se importantes. Quando L/D for maior que 3, a prensagem a quente

só pode ser realizada em casos muito refinados e com técnicas altamente desenvolvidas^(61,62).

2.10 - Prensagem a Quente Assistida por Dilatometria.

O objetivo comum de todos os estudos de sinterização é a identificação dos mecanismos responsáveis pela densificação e pelo desenvolvimento da microestrutura. Uma vez identificados estes mecanismos, há a possibilidade de se controlar as variáveis de sinterização (tempo, temperatura, pressão, tamanho de partícula e composição) de maneira que microestruturas de um determinado tipo possam ser preparadas de maneira econômica e reprodutivas⁽⁶³⁾.

A determinação experimental destes mecanismos é dificultada devido, principalmente, a quatro fatores:

a) Muitos mecanismos podem contribuir para a densificação e a separação da contribuição de cada mecanismos na densificação total é difícil.

b) Outros processos, como o crescimento de grão, estão ocorrendo simultaneamente à densificação e alteram a geometria do sistema.

c) Efeitos oriundos da variação da composição são muito complicados.

d) Sistemas reais de pós correspondem somente à aproximações das geometrias idealizadas em estudos teóricos.

Uma valiosa técnica para clarear este complicado quadro é dar ênfase a variável pressão e estudar a cinética de prensagem a quente, com pressões relativamente baixas, variando de 5 a 30 MPa^(63,64).

O uso da pressão aumenta a força motriz para a densificação e com isso aumenta a taxa de densificação. Ao mesmo tempo, a pressão tem um efeito negligenciável no crescimento de grão e na difusão superficial, de maneira que a interferência nestes dois processos é muito reduzida. A variável pressão é também o valor direto para distinção entre diferentes mecanismos de densificação (ex: controlado por difusão ou controlado por reação na interface devido à difusão por fluência). Como uma consequência, ainda que o interesse esteja centrado no estudo dos mecanismos de densificação durante a sinterização sem pressão, um estudo da variável pressão pode ser proveitoso, particularmente se as medidas forem feitas a baixa pressão, onde pode-se supor que os mecanismos ativos na sinterização sem pressão e por prensagem a quente são similares⁽⁶³⁾.

O procedimento é medir a taxa de densificação durante a prensagem a quente e determinar sua dependência, em densidade constante, nas variáveis do processo: temperatura, tamanho de partícula, quantidade de aditivo, e em particular

a pressão. Para isso faz-se uso da expressão geral para a taxa de densificação, ρ° , isto é:

$$\rho^\circ = \frac{K\rho D\sigma^n}{G^m} \quad \text{EQ. 2.15}$$

onde K é uma constante, G é o tamanho de grão, D é o coeficiente de difusão do processo, σ é a tensão efetiva, e m e n são expoentes cujos valores são características do mecanismo controlador. A tensão efetiva é relacionada com a pressão aplicada, P_A durante a prensagem a quente por:

$$\sigma = g(\rho)P_A \quad \text{EQ. 2.16}$$

onde $g(\rho)$ é o fator concentração de tensão requerido para converter a pressão aplicada na pressão efetiva atuante no contorno de grão, levando em conta a presença da porosidade. Medidas de ρ° são feitas em densidade fixa em um conjunto de experimentos, em parte porque o melhor valor para o fator $g(\rho)$ não é bem determinado e porque também os mecanismos controladores podem mudar para diferentes estágios de densificação. Uma seqüência conveniente de experimentos é mostrada na Figura 2.8, onde os processos de rearranjo não são incluídos, uma vez que evidências experimentais sugerem que estes são evitados se as medidas forem feitas a uma densidade relativa maior que 70% da densidade teórica⁽⁶⁵⁻⁶⁶⁾. Como pode ser visto, a dependência de temperatura não é usada na seqüência, ao contrário, a seqüência é vista como um meio

de encontrar o mecanismo controlador a uma temperatura particular.

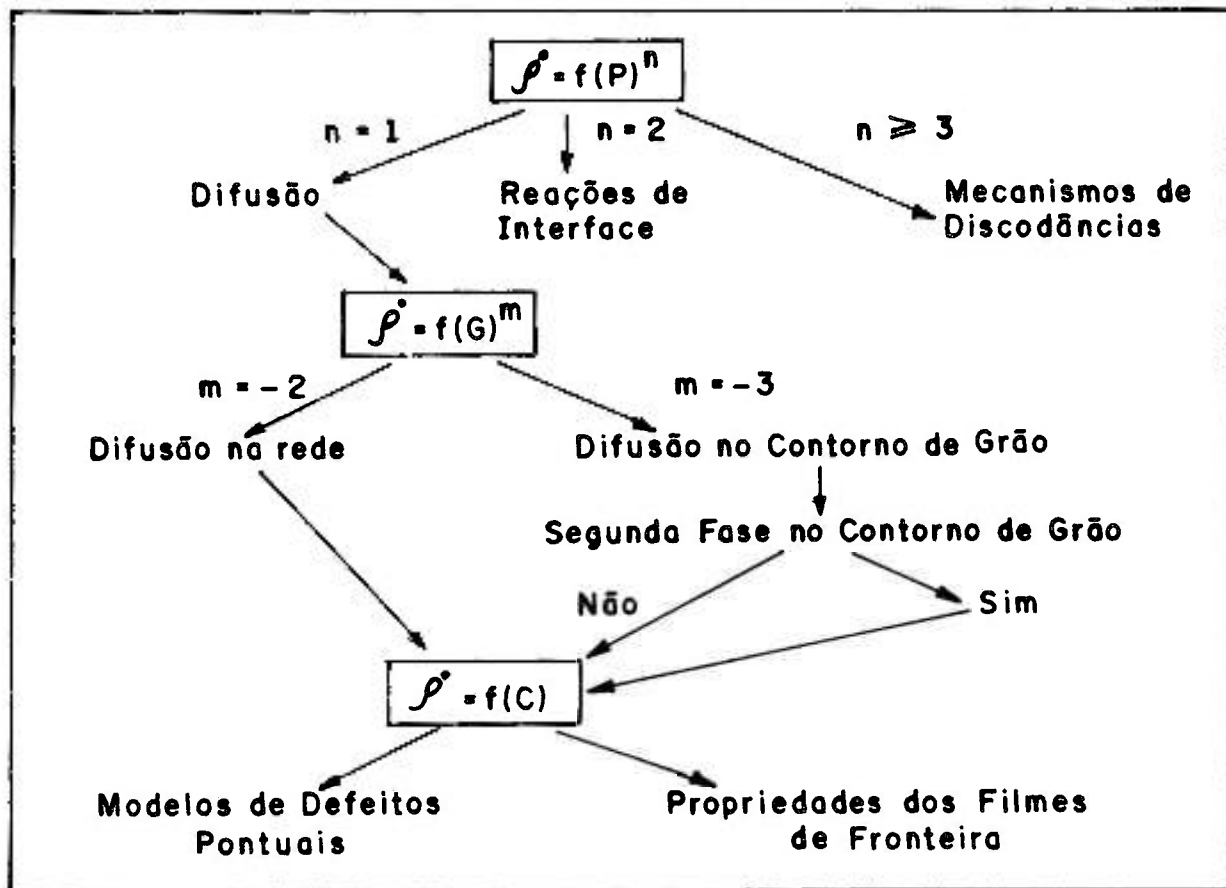


Figura 2.8. Seqüência de estudos de prensagem a quente que podem ser usados na pesquisado(s) mecanismo(s) controlador(es) da densificação onde P é a pressão aplicada, G é o tamanho de grão e C é a composição do material⁽⁶³⁾.

2.11 - Sinterização de Carbetos de Boro.

No preparo de componentes de carbeto de boro os principais métodos de sinterização utilizados são:

i) Prensagem isostática a quente⁽⁶⁷⁾.

ii) Prensagem a quente.

iii) Sinterização sem pressão.

a) Utilizando aditivos metálicos, inorgânicos, etc.

b) Utilizando carbono como aditivo.

Nesta revisão serão apenas discutidos os dois últimos métodos por serem a essência deste trabalho.

2.11.1 - Prensagem a quente do carbeto de boro.

Para se obter produtos densos de carbeto de boro com a composição estequiométrica (20 at % C) é necessário condições especiais de processamento⁽⁶⁸⁾:

a) Atmosfera inerte ou vácuo;

b) Pós reativos com granulometria inferior a 2 μ m;

c) Altas temperaturas (2373 - 2473K);

d) Pressão de compactação entre 20 a 40 MPa;

e) Tempo de prensagem entre 15 a 45 min na temperatura utilizando moldes de grafite.

Os modelos de cinética de densificação do carbeto de boro tem sido determinados⁽⁶⁷⁻⁷²⁾. A densificação provocada pela sinterização durante o processo de prensagem a quente resulta de três mecanismos sucessivos. O primeiro é o rearranjo onde a porosidade fechada é constante e baixa; o segundo é a fluência plástica que é o principal mecanismo para o "fechamento" da porosidade aberta; o terceiro é a eliminação da porosidade fechada por difusão volumétrica no final do processo de prensagem a quente.

Como pode ser visto na Figura 2.1, os limites para a fase do carbeto de boro, varia de B_4C (20 at % C) a $B_{10.5}C$ (8,8 at % C). A prensagem a quente de compostos ricos em boro requer uma operação delicada. Grande quantidade de carbono se difunde do molde para a amostra, resultando um produto final com composição de B_4C ⁽⁶⁹⁾. Os produtos ricos em boro tem grande interesse na área nuclear, como absorvedor de neutrons. É possível se obter cerâmicas densas de fases ricas em boro (entre $B_{10.5}C$ a B_4C) utilizando-se nitreto de boro como uma barreira recobrando as superfícies do molde de grafite⁽⁷⁰⁾. Brodhag e outros⁽⁷¹⁾ mostram que carbeto de boro rico em carbono tem uma menor viscosidade e portanto é mais facilmente densificado que o carbeto de boro rico em boro.

Outra linha de trabalhos é o uso de aditivos para agilizar a densificação ou conferir uma outra propriedade. Basicamente podem atuar diminuindo a temperatura de densificação, aumentando a resistência à oxidação, melhorando a resistência ao choque térmico, impedindo o crescimento de

grão e em consequência melhorando as propriedades mecânicas. Com este artifício é possível densificar o B_4C em temperaturas variando entre 2023 a 2173K, de acordo com a quantidade e tipo de aditivo^(27,30). Os aditivos de sinterização incluem:

i) elementos puros, Mg, Al, Si, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ti^(1,72-75).

ii) Outros compostos como nitreto de boro, MgO + Al_2O_3 , Silicato de sódio com MgO e Fe_2O_3 , MgF_2 e AlF_3 ^(1,11,75).

2.11.2 - Sinterização sem Pressão do Carbeto de Boro

A sinterização sem pressão e sem aditivos, do carbeto de boro, é um processo praticamente inviável devido às próprias características do material, tais como fortes ligações covalentes, baixa plasticidade, alta resistência para deslizamento do contorno de grão e baixa tensão superficial no estado sólido. As condições indispensáveis para se obter um produto denso são partículas muito pequenas, $< 3\mu m$ (pós com tamanhos de partícula maiores que $8\mu m$ não densificam) e temperaturas próximas ao ponto de fusão, entre 2523-2553K⁽¹¹⁾.

Para se tentar facilitar o processo de sinterização, muitos aditivos foram e estão sendo testados.

Stibbs e outros⁽⁷⁶⁾, por exemplo, adicionaram de 5 a 10% em peso de Al, Mg ou TiB_2 para fabricar corpos de B_4C com densidade superior a 99% da densidade teórica utilizando temperaturas entre 2423 a 2523K. Lange e Munir⁽⁷⁷⁾ adicionaram até 10% em peso de AlF_3 , Ni, Fe e Cu e constataram que o AlF_3 foi o melhor aditivo (as condições de trabalho foram 2373K por 60-240 min em atmosfera de argônio a uma pressão de 0,7mbar). Análises de difração de raios X indicaram a formação de $B_{12}C_2Al$. Prochazka⁽⁷⁸⁾ mostrou ser possível promover a densificação com a adição de 1% em peso de Be_2C , obtendo 94% da densidade teórica, entre 2473 a 2553K. Weaver⁽⁷⁹⁾ utilizou até 40% em peso de SiC e obteve baixa porosidade em temperaturas entre 2423-2473K. Em 1977, Schwetz e Vogt⁽⁸⁰⁾ observaram que a adição de 3% de carbono em um pó estequiométrico de B_4C muito fino ($28,1m^2/g$) e puro, promove a densificação até 98% da densidade teórica a 2423K, e Schwetz e Grellner⁽²¹⁾ discutiram a microestrutura e algumas propriedades em função da adição de carbono.

O efeito positivo da adição de carbono foi observado por Suzuki e outros⁽⁸¹⁾ que atribuíram o fato a formação de um líquido com a composição do eutético (30%C). Já Henney e Jones⁽⁸²⁾ atribuíram este fato a inibição do crescimento de grão decorrente ao excesso de carbono. Dole e Prochazka⁽⁸³⁾ atribuíram o fato ao coalescimento da estrutura do grão-poro e ainda observaram que acima de 2508K ocorre crescimento de grão anormal, que pode ser suprimido com o aumento do teor de carbono.

Um promissor método para melhorar a sinterabilidade e algumas propriedades do carbeto de boro é a adição de uma resina fenólica mais policarbosilano. Por este processo se obtém material isento de carbono livre e com cerca de 5% de SiC, dependendo da quantidade de reagentes. A presença de SiC na microestrutura do B₄C, melhora a resistência à oxidação a temperaturas elevadas⁽⁸⁴⁻⁸⁸⁾, devido à formação de uma fina camada de SiO₂ na superfície, que dificulta a oxidação futura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Matérias Primas utilizadas

Neste trabalho, utilizaram-se 6 insumos básicos, como matérias primas, para as diversas composições estudadas. Para facilitar o entendimento, apresentam-se neste capítulo todos os resultados de caracterização destes insumos.

3.1.1 - Pó de Carbetto de Boro.

O pó de carbetto de boro utilizado foi o F-1200 da HCST (Hermann C. Starck Berlin GmbH & Co), com área específica (BET) de $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$, com 96% de partículas menores que $5\mu\text{m}$, Figura 3.1. A análise química, fornecida pelo fabricante, está representada na Tabela 3.1. Na Figura 3.2 pode-se ver o espectro de difração de raios X, onde observa-se no B_4C a presença de grafite livre, cujo o teor determinado por análise química com solução sulfocrômica foi de 1,8%, valor este que foi considerado nos cálculos das composições. Na Figura 3.3 pode se ver a morfologia das partículas do pó de B_4C , observadas por MEV (microscópio eletrônica de varredura).

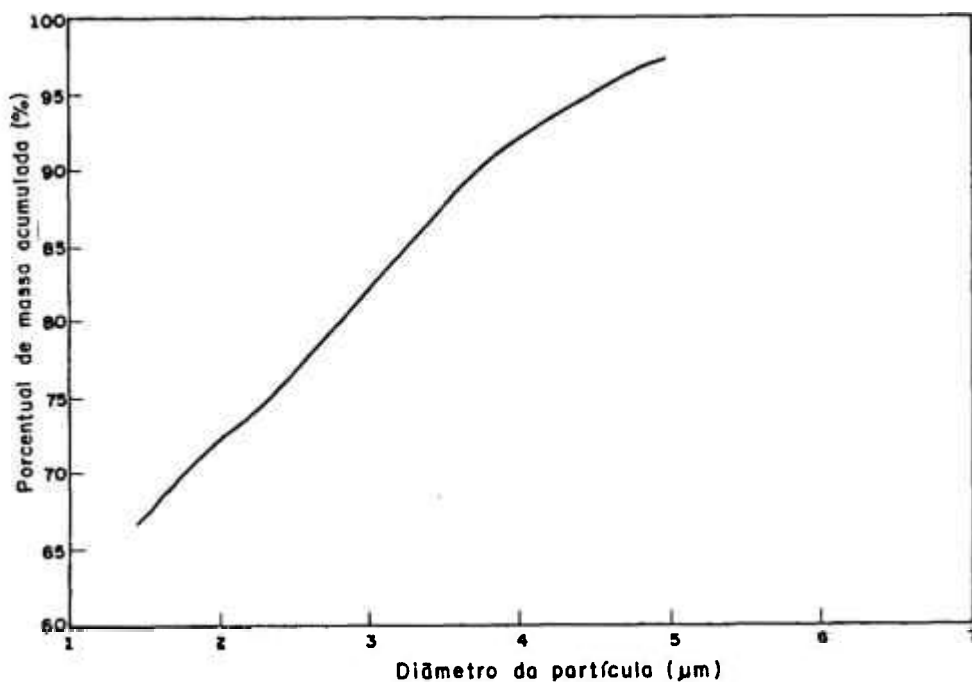


Figura 3.1. Distribuição de tamanho de partícula do pó de B_4C F-1200. Ensaio feito no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro no equipamento Retsch - Lumosed.

Tabela 3.1 - Análise química do pó de B_4C - F-1200

ELEMENTO	ANÁLISE GARANTIDA	ANÁLISE TÍPICA
B	min. 76,00%	77,8%
C	min. 19,50%	21,7%
Fe	máx. 0,10%	500 ppm
Si	máx. 0,15%	300 ppm
O	máx. 1,00%	0,25%
N	máx. 1,00%	0,15%
Al	máx. 0,05%	100 ppm

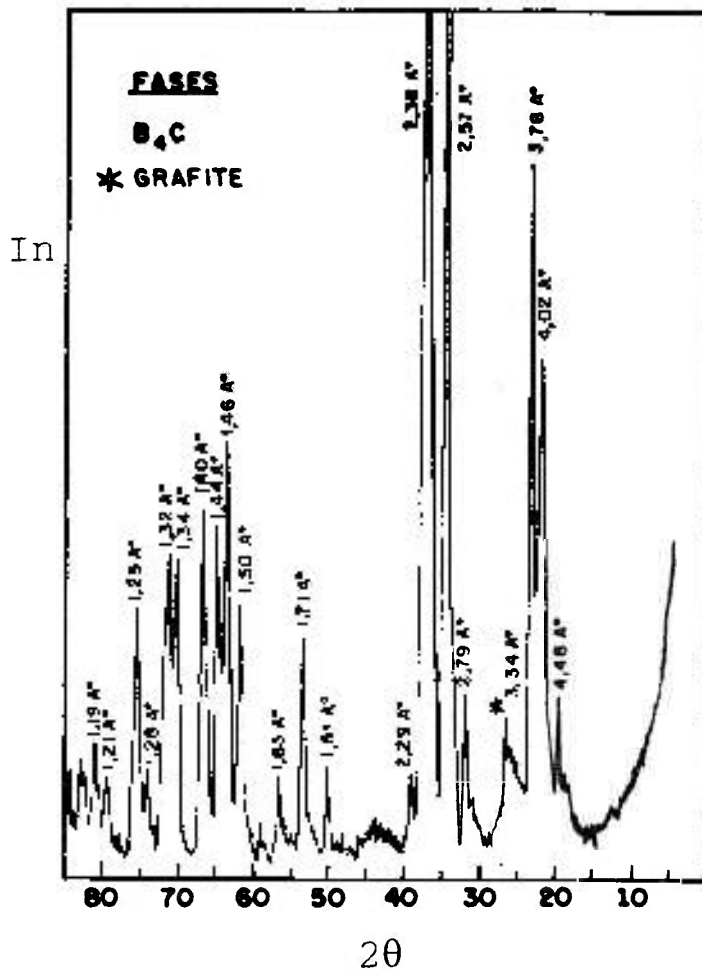


Figura 3.2. Espectro de difração de raios X do pó de B_4C F1200.

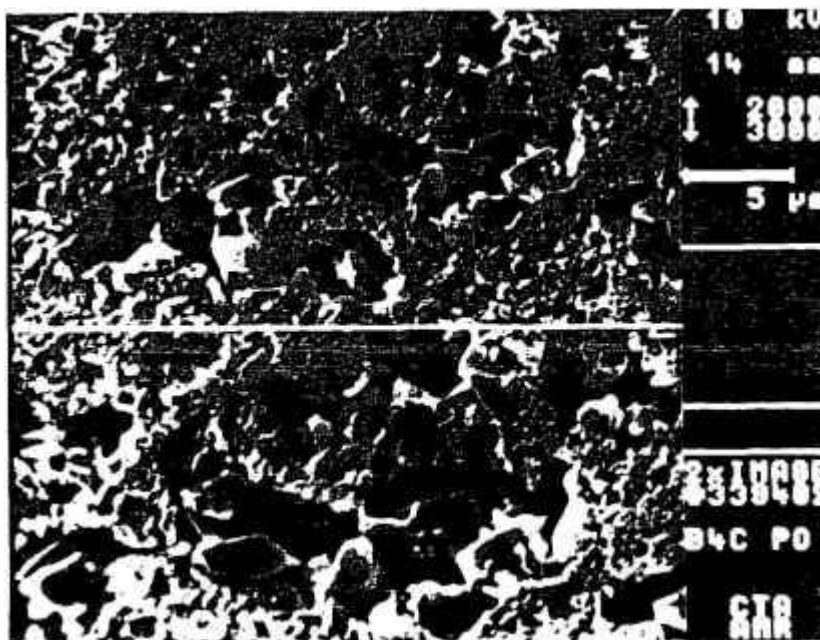


Figura 3.3. Morfologia das partículas do pó de B_4C F-1200, MEV.

3.1.2 - Resina Fenólica

A resina fenólica foi usada como fonte de carbono. A resina utilizada foi a Thor mod. 278 da Alba Indústrias Químicas S.A., com teor de carbono médio, após carbonização de 50%. A análise química das impurezas feita por absorção atômica está representada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Análise Química das Impurezas da Resina Thor mod. 278.

ELEMENTO	TEOR
S	0,01 %
Si	<0,01 %
Cu	4,1 ppm
Zn	4,0 ppm
Fe	320 ppm
Ni	2,5ppm
K	14 ppm
Mg	6,5 ppm
Ca	23 ppm
Ti	< 1,0 ppm
V	< 1,0 ppm
Cr	1,3 ppm

3.1.3 - Pó de óxido de alumínio.

A alumina utilizada foi a BACO (G450) da Union Carbide Co. que após moagem e lavagem com HCl 1:1 para eliminação do sódio e água quente apresentou as seguintes

características. Área específica (BET) de $9,1\text{m}^2/\text{g}$, densidade de $3,98\text{ g/cm}^3$ (determinado por picnometria), distribuição de tamanho de partículas conforme Figura 3.4 e morfologia das partículas conforme Figura 3.5, determinados respectivamente por sedimentação (equipamento Sedigraph 5100) e por MEV Na Tabela 3.3 observou-se o resultado da análise química e na Figura 3.6 o espectro de difração de raios X do material após moagem do pó e lavagem com HCl 1:1 onde somente a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi detectada.

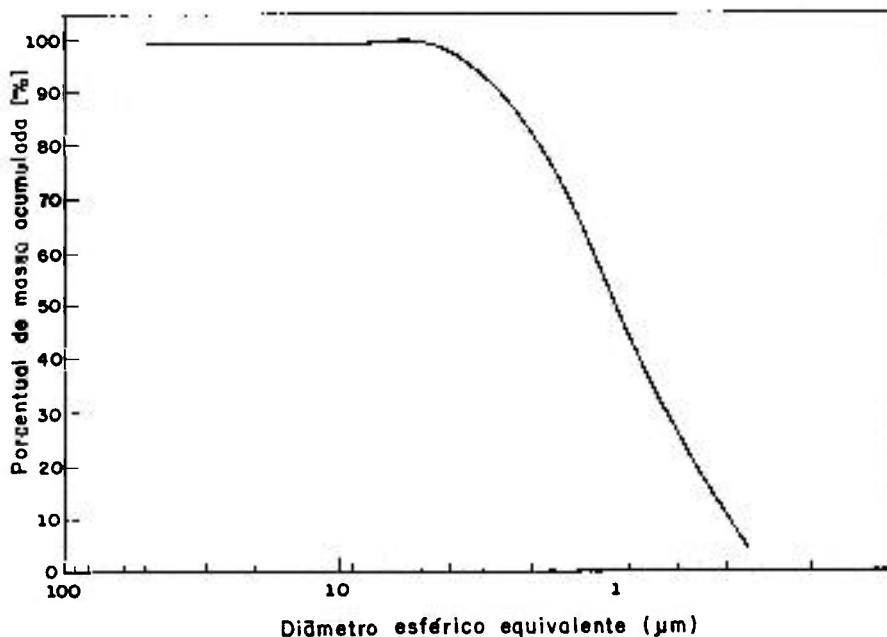


Figura 3.4. Distribuição do tamanho de partículas da alumina BACO (G450) após moagem e lavagem do HCl 1:1 e água quente.

Tabela 3.3. Análise Química da Alumina BACO (G450) após moagem e lavagem com HCl 1:1 e água quente.

ÓXIDO	TEOR (%)
Al_2O_3	99,00
Na_2O	0,15
SiO_2	0,06
FeO_3	0,04
CaO	0,10
SO_3	0,05

3.1.4 - Pó de B_2O_3

O pó de B_2O_3 utilizado foi o da Merck P.A. (Art. 163). Para utilização o B_2O_3 foi moído em moinho SPEX MIXER MILL, modelo 8000, num pote de polietileno com bolas de alumina. Após moagem o material foi acondicionado em um frasco de vidro e guardado em dessecador para evitar absorção de umidade.

3.1.5 - Pó de Ni

O pó de Ni utilizado foi o da Fisher-Scientific Company, P.A. Para utilização no trabalho o material foi previamente moído em moinho Spex Mixer Mill, modelo 8000, num pote de polietileno de alta densidade e bolas de alumina. O pó apresentou, após moagem, tamanho de partícula inferior a $20\mu\text{m}$, conforme apresentado na Figura 3.7. Na Figura 3.8 pode-se observar o espectro de difração de raios X do pó de Ni, onde somente a fase Ni foi detectada.

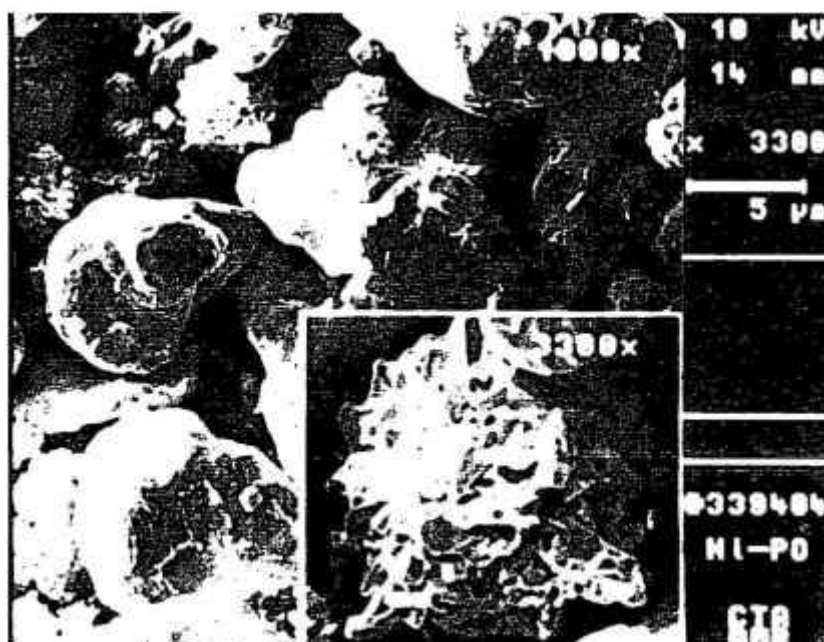


Figura 3.7. Morfologia do pó de Ni após moagem MEV.

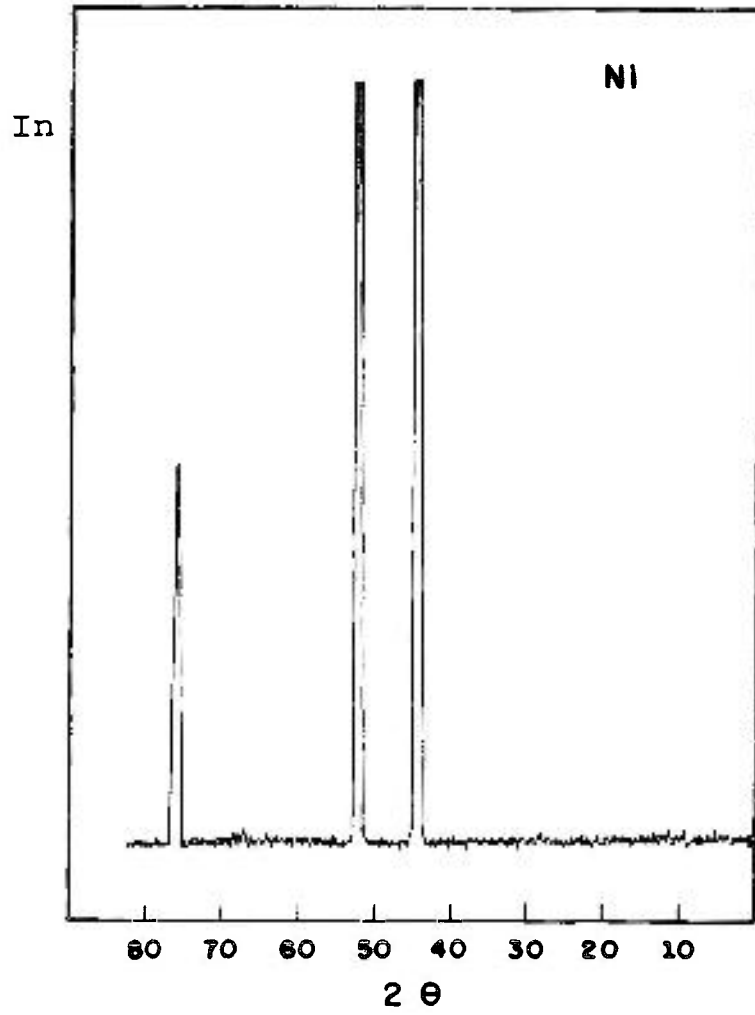


Figura 3.8. Espectro de difração de raios X do Ni após moagem.

3.1.6 - Pó de Ti

Utilizou-se neste trabalho o pó de Ti produzido na Divisão de Materiais do IAE/CTA, obtido a partir da esponja de Ti produzida pelo processo Kroll (89-90). A esponja foi britada e pulverizada em pulverizador Netsch e moída num moinho SPEX MIXER MILL modelo 8000 num pote de polietileno com bolas de alumina. Na Figura 3.9 apresenta-se a morfologia do pó de titânio antes da moagem, pois devido a reatividade, o pó oxida facilmente após a moagem. Observa-se apenas a fase Ti no espectro de difração de raios X, Figura 3.10. A análise química do pó de Ti apresentou pureza superior a 99,5%, sendo os principais contaminantes Fe, Mg e C .

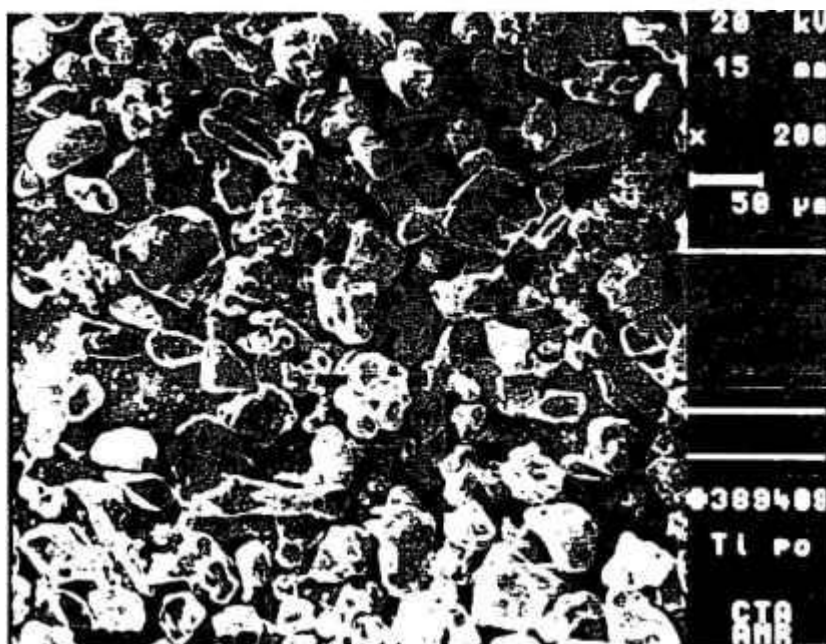


Figura 3.9. Morfologia do pó de Ti antes da moagem, MEV.

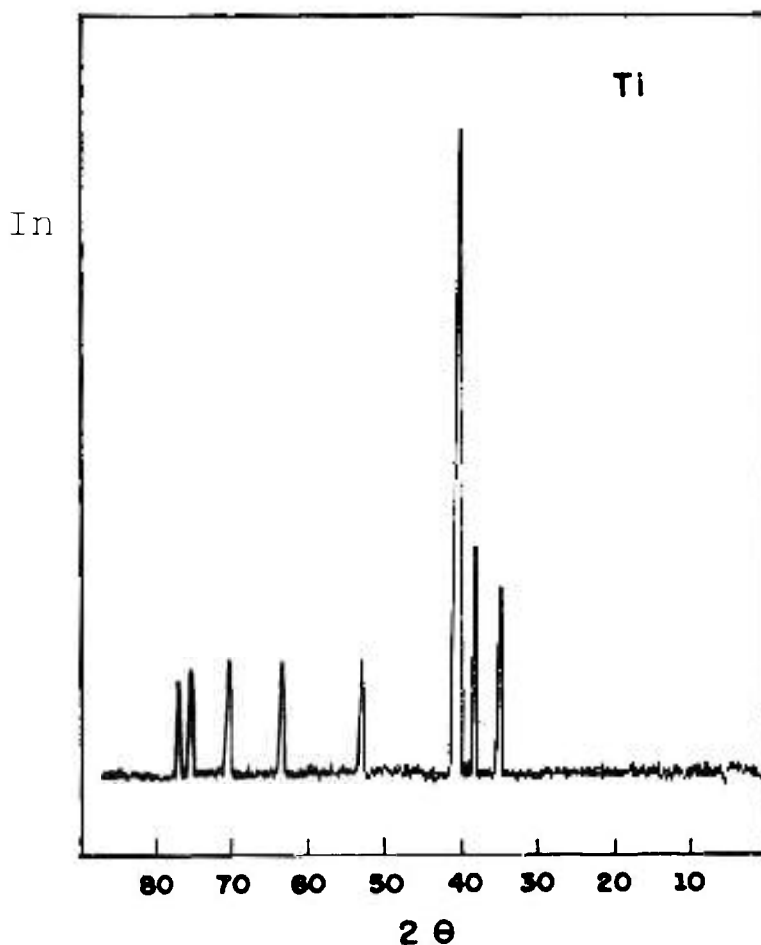


Figura 3.10. Espectro de difração de raios X do pó de Ti após moagem.

3.2 - Composições Estudadas.

Na Tabela 3.4 pode-se visualizar as composições estudadas. Pode-se também notar que só foram utilizados como aditivos compostos ou elementos que sejam compatíveis com as duas grandes aplicações do B_4C , isto é, como material de alta dureza e ou como material absorvedor de neutrons.

Foram testados três tipos de aditivos. Um material covalente (C), aditivos a base de óxidos (Al_2O_3 e B_2O_3) e aditivos metálicos (Ti e Ni). O carbono que já é um aditivo reconhecidamente eficaz, foi testado principalmente para se avaliar a eficiência dos processos utilizados. O Al_2O_3 e o B_2O_3 foram utilizados no sentido de se obter a formação de fases líquidas, que promoveriam a densificação na sinterização, além de reação com o carbono livre e recristalização de fases refratárias. O Ni e Ti foram utilizados no intuito de se promover a densificação durante a etapa de sinterização e se obter um material final com microestrutura de B_4C mais nitretos e boretos destes metais.

Tabela 3.4. Composições estudadas.

COMPOSIÇÃO	INSUMOS					
	B_4C (%)	C(%) ^{***}	B_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	Ti(%)	Ni(%)
*BC-01	98,20	1,80	-	-	-	-
BC-02	95,00	5,00	-	-	-	-
BC-03	90,48	4,74	4,78	-	-	-
BC-04	82,64	4,33	4,36	8,67	-	-
**BTiNi-01	89,39	1,80	-	-	8,37	0,44
BTiNi-02	83,14	1,80	-	-	0,75	14,31
BTiNi-03	88,33	1,80	-	-	7,07	2,80
BTi	89,59	1,80	-	-	8,61	-
BNi	82,53	1,80	-	-	-	15,67

* A composição BC-01 consiste do B_4C F-1200 como recebido. Nas demais composições levou-se em conta o valor de 1,8% de carbono livre presente no B_4C como recebido, carbono este residual do processo de síntese do B_4C .

** Nas composições com aditivos metálicos (Ni e Ti) utilizou-se 5% em volume dos aditivos.

*** Como fonte de carbono foi usada a resina fenólica Thor MOD 278.

3.3 - Preparação das Misturas e Conformação dos Corpos de Prova.

Na composição BC-01 foi utilizado o B₄C F-1200 tal como recebido. Para a preparação da composição BC-02, primeiro se dissolveu a resina em acetona, a qual, após um processo de evaporação a 313K sob agitação se obtinha um material com consistência de pasta. A seguir o material foi passado em peneira de Nylon para se evitar contaminação. A preparação dos compactos com a composição BC-02 obedeceu à seguinte seqüência.

- Compactação uniaxial em moldes metálicos sob pressão de 40 MPa.
- Prensagem isostática a 300 MPa.
- Cura da resina em estufa a 473K.
- Carbonização da resina em forno tubular a 1273K, em atmosfera de argônio purificado.

Parte do material obtido foi separado para os estudos de sinterização da composição BC-02 e parte foi britado, moído e misturado com B₂O₃ ou B₂O₃ mais Al₂O₃ obtendo-se assim as composições BC-03 e BC-04, respectivamente.

As composições com aditivos metálicos Ni e/ou Ti foram preparadas misturando-se o B₄C com o aditivo em moinho SPEX por 30 min.

Para melhorar a conformação dos corpos de prova, para o estudo de sinterização sem pressão, adicionou-se 4% de solução a 5% de álcool polivinílico às composições, exceto

para a composição BC-02 cujos corpos de prova foram conformados antes da carbonização. Após a mistura as amostras foram conformadas em moldes metálicos com prensagem uniaxial (40 MPa) seguido de prensagem isostática a 300 MPa.

Para o estudo de prensagem a quente, não foi adicionado aditivo de compactação às composições.

3.4 - Sinterização sem pressão.

Antes do processo de sinterização em si, todos os corpos de prova foram tratados termicamente a 1273K, em atmosfera de argônio, por 24 horas para evaporação do aditivo de compactação.

O estudo de sinterização sem pressão foi feito utilizando-se um forno tubular com resistência de grafite e atmosfera de argônio purificado. Na Figura 3.11 pode-se observar um esquema deste forno, projetado e construído na Divisão de Materiais do IAE/CTA. Foram utilizadas temperaturas que variaram de 1973 a 2473K, de acordo com a composição estudada.

FORNO PARA SINTERIZAÇÃO ATÉ 3000°C

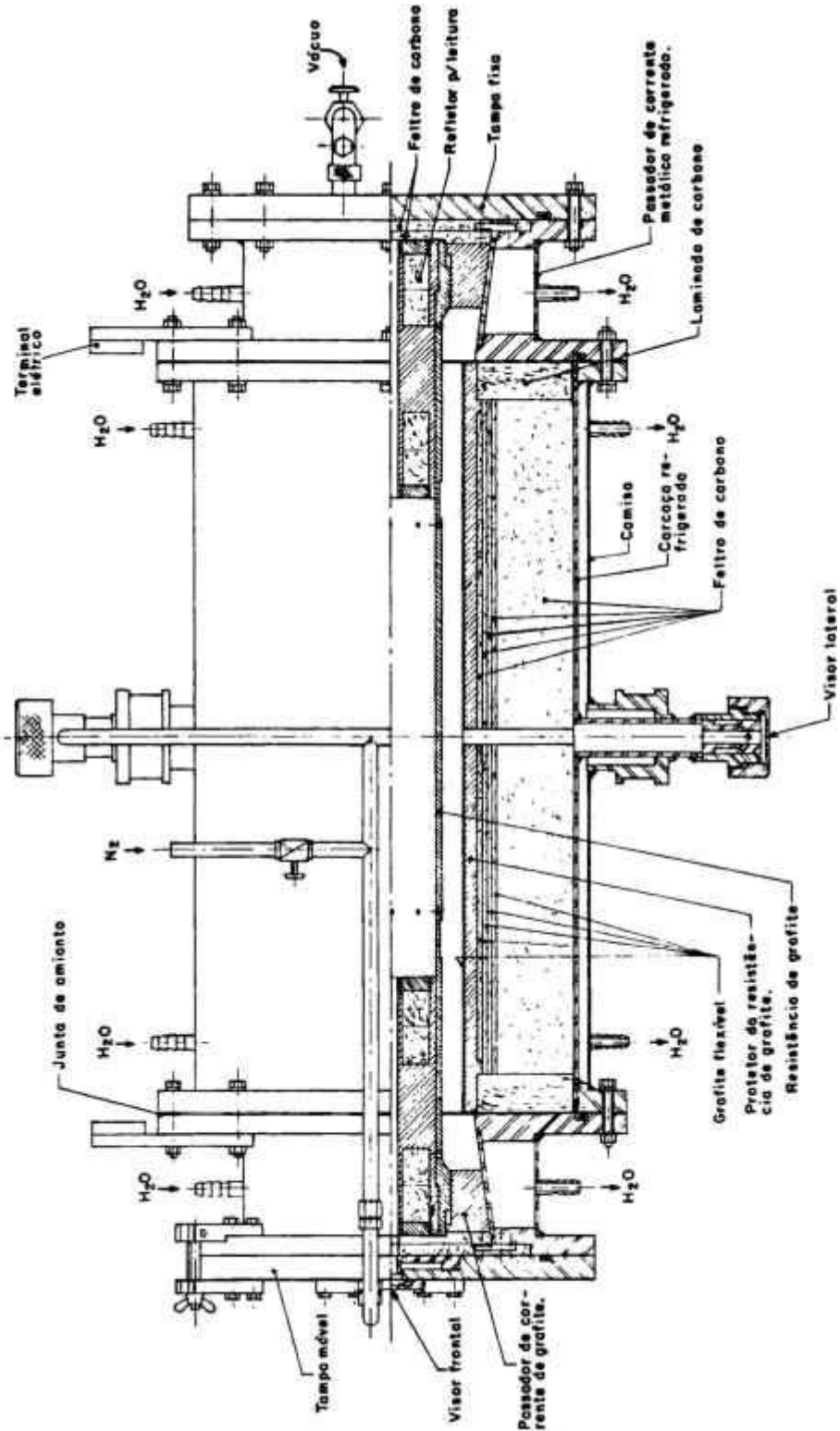


Figura 3.11. Forno tubular com resistência de grafite utilizado para o estudo de sinterização sem pressão.

3.5 - Prensagem Uniaxial a Quente Assistida por Dilatometria.

Para o estudo de prensagem a quente utilizou-se um equipamento existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Figura 3.12 o equipamento consiste basicamente de:

i) uma prensa de alimentação hidráulica (AUTOMA - 250 bar).

ii) uma unidade geradora de radiofrequência (INDUCTELEC-450 KHZ).

iii) sistemas de controle de temperatura, pressão e deslocamento com aquisição direta dos dados destas variáveis em microcomputador.

iv) forno com aquecimento por indução, conforme esquematizado na Figura 3.13.

As peças de grafite do dispositivo de prensagem a quente foram usinadas em grafite de alta pureza, sendo utilizado o grafite SIGRI MN para molde, espaçadores e protetores das punções e o grafite SIGRI MKS, de alta resistência mecânica, para a fabricação das punções. As superfícies internas do molde de grafite, bem como a punção superior e os protetores da punção foram revestidos com uma fina camada de BN, aplicada por pintura com uma suspensão de BN em etanol. Esta pintura de BN tem a função de evitar reação entre a amostra e o molde.

As pressões de compactação utilizadas variaram de 10 a 30 MPa e a temperatura de prensagem de 1973 a 2123K. A velocidade de aquecimento até 1373K foi de cerca de 32K/min (velocidade máxima de aquecimento do forno) sendo a partir daí controlada em 30K/min automaticamente através da leitura do pirômetro de infra vermelho Mikron. Em todos os ensaios a pressão foi aplicada a 1573K ficando constante até o final do processo.

A partir do momento de aplicação da carga, inicia-se automaticamente a aquisição direta dos dados de temperatura, pressão aplicada e deslocamento em função do tempo, a cada 10 segundos. De posse destes dados determina-se a densidade relativa, ρ , e a velocidade de densificação, dp/dt . O valor de ρ é determinado pela seguinte expressão:

$$\rho = \frac{\rho_F h_f}{\rho_T (h_f + \Delta Z)} \quad \text{EQ. 3.1}$$

onde:

ρ_F = densidade da amostra no instante t_0 .

ρ_T = densidade teórica.

h_f = espessura da amostra no instante t_0 .

$h_f + \Delta Z$ = espessura da amostra no instante t_1 .

A velocidade de densificação dp/dt , foi calculada por derivação numérica da curva $\rho(t)$, em algoritmo próprio desenvolvido por Silva e Vieira^(39,91). Com os valores de $\rho(t)$ e $dp(t)$ estudou-se a influência das variáveis pressão e temperatura nos materiais preparados com as composições BC-01 a BC-04.

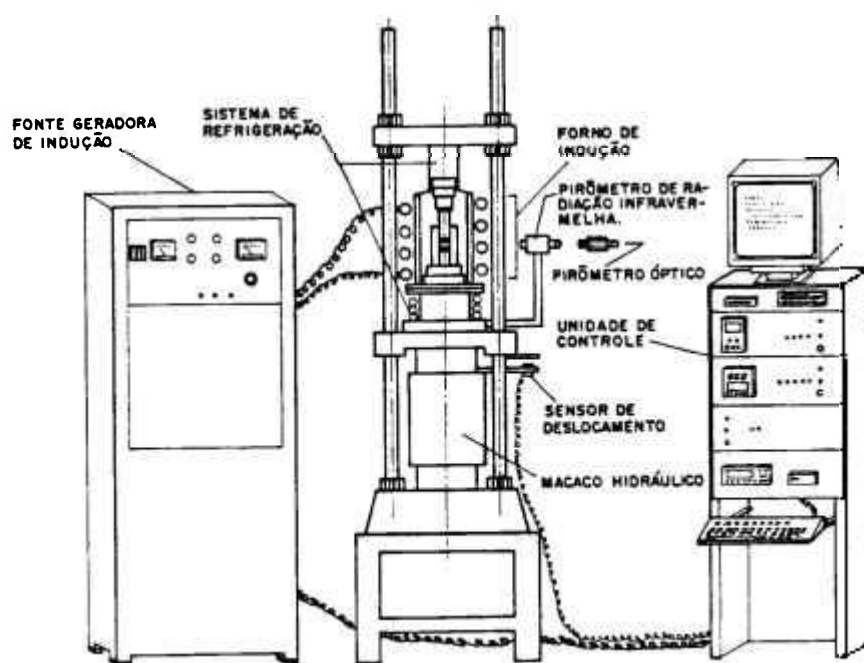


Figura 3.12. Croqui simplificado do equipamento de prensagem uniaxial a quente.

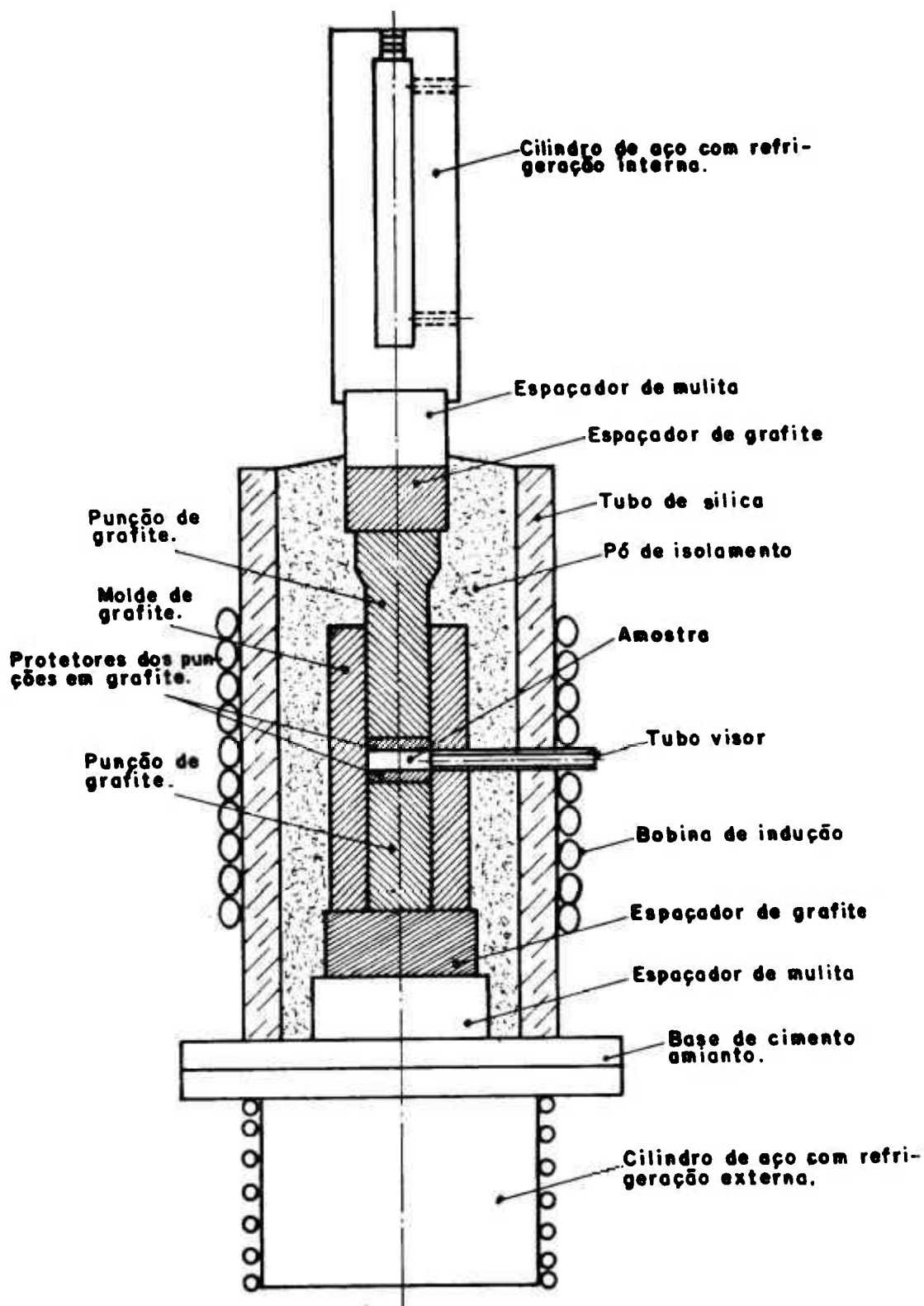


Figura 3.13. Detalhe do forno de indução do equipamento de prensagem a quente.

3.6 - Determinação de Densidades

A densidade relativa ρ , foi determinada pelo método de Arquimedes⁽⁹²⁾, já a determinação da densidade real foi feita utilizando-se picnometria.

3.7 - Determinação das fases presentes nos materiais.

Foi utilizado o método de difração de raios X para identificação das fases presentes, o aparelho utilizado foi o Difratógrafo marca Philips, mod. 1380/60.

3.8 - Estudo Microestrutural.

A microestrutura foi estudada com o auxílio das técnicas de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por MO e MEV observaram-se superfícies de fratura, superfícies polidas e superfícies atacadas eletroliticamente. Para MET a preparação das amostras foi feita por desbaste mecânico (dimpler) e iônico (canhão de ions - Ar/6kV), sendo bastante demorada devido a alta dureza do material. Pode-se observar a evolução de densificação, a forma e tamanho de grãos, a formação de novas fases e a incorporação de impurezas. Por micro-análise, pode-se observar a distribuição de alguns aditivos na microestrutura.

3.9 - Determinação das Propriedades Mecânicas.

As propriedades mecânicas estudadas foram a microdureza Vickers e, para algumas amostras o fator de intensidade de tensão crítica, K_{IC} . O K_{IC} foi calculado segundo a equação abaixo:

$$K_{IC} = 0,07626 \frac{F_a}{c^{3/2}} \quad \text{EQ.3.2}$$

onde:

F_a = carga aplicada

c = metade do comprimento da fissura provocada pela indentação. (ver Figura 3.14)

Os resultados apresentados são valores médios de 10 amostras.

A tensão de ruptura à flexão foi determinada apenas para o material de composição BC-02, sinterizado a 2473K. Utilizou-se o método de flexão em quatro pontos, com uma velocidade de deslocamento do travessão superior da máquina de 0,05 mm/min, em uma máquina de ensaios INSTRON. Foram ensaiados 30 corpos-de-prova para determinação da tensão de ruptura (σ_{rup}) e do módulo Weibull (m).

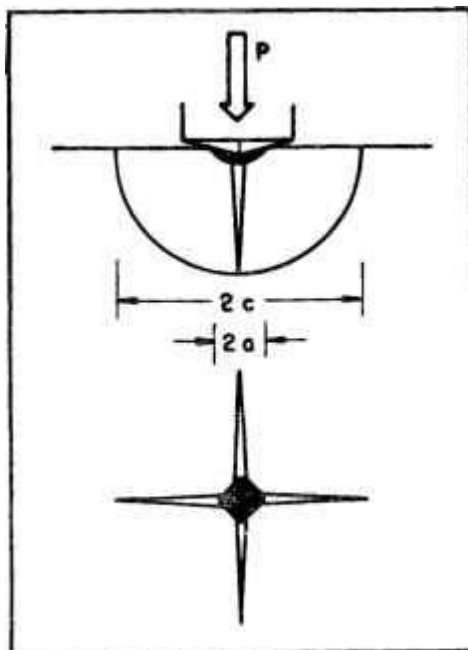


Figura 3.14. Esquema de impressão provocada por um indentedor Vickers.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Sinterização sem pressão.

4.1.1 - Composição BC-01.

A composição BC-01 que é constituída unicamente do pó B_4C F-1200 como recebido, em função da ausência de aditivos, era de se esperar baixa densificação do material, pois somente o grafite residual do processo de síntese (1,8%) não é o suficiente para promover a densificação nas condições estudadas.

Na Tabela 4.1 pode-se observar a variação da densidade em função do processamento, nota-se que:

- Mesmo com a ausência de aditivos de compactação 53% da densidade teórica são obtidos com o processo de conformação por prensagem isostática (300 MPa).

- O limite de 74% da densidade teórica para o material sinterizado a 2473K por 1 horas, demonstra a baixa sinterabilidade do pó e evidencia a necessidade do uso de aditivos de sinterização.

Como consequência da baixa densidade final após sinterização, não foi possível a determinação precisa da microdureza e do K_{IC} , pois ocorreu grande discrepância nos resultados, devido principalmente à dificuldade de se medir o tamanho da impressão das microtrincas diagonais e de se determinar uma carga adequada para a realização do ensaio. Carga esta que deve ser grande o suficiente para provocar a impressão do indentador e inferior àquela que provocaria o

colapso de toda a micro região solicitada no decorrer do ensaio.

Tabela 4.1. Variação da densidade do material de composição BC-01 em função do processamento.

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	ρ (g/cm ³)	$(\rho/\rho_t) 100$ (%)
Sinterização a 2223 K/1h	1,54	61
Sinterização a 2323 K/1h	1,71	68
Sinterização a 2423 K/1h	1,76	70
Sinterização a 2473 K/1h	1,86	74

Obs.: Todos os materiais sinterizados foram previamente prensados isostaticamente a uma pressão de 300 MPa.

4.1.2 - Composição BC-02

Com a composição BC-02, buscava-se observar a influência da adição de 5% de C na sinterização do B₄C.

Na Tabela 4.2 está listada a variação da densidade, em função das condições de sinterização, onde se observa que:

- A resina adicionada ao pó atuou como lubrificante e plastificante, sendo possível se obter densidade a verde de 1,52 g/cm³, isto é 61% da densidade teórica.

- Com o tratamento de carbonização a 1273K, houve uma pequena queda na densidade (1,48 g/cm³), motivada pela perda de massa com a saída de voláteis.

- Praticamente não ocorreu densificação no material sinterizado a 2223 K/1h, obtendo-se apenas 61% da densidade teórica.

- Variando-se a temperatura de sinterização entre 2223K até 2423K foram observadas pequenas variações na densificação de 61 a 73% da densidade teórica.

- Variando-se a temperatura de sinterização de 2423K para 2473K, foi observada uma grande variação na densidade final do material, atingindo o valor de 97% da densidade teórica. Este resultado está de acordo com dados de literatura^(21,79-83) e demonstra a eficiência do carbono como aditivo de sinterização para o B_4C .

- Outra constatação importante, foi que pequenas variações da composição BC-02, isto é $B_4C + 3\%$ de carbono e $B_4C + 7\%$ de carbono resultaram em materiais com densidade final inferior a 97% da densidade teórica, demonstrando que o valor de 3% de C otimizados por Schewetz e Vogt⁽⁸⁰⁾ não deve ser levado como regra geral, pois acredita-se que o teor de carbono adicionado é também função das características iniciais do pó de B_4C , notadamente o tamanho de partícula e o conteúdo de carbono no pó original.

Como na composição anterior, os resultados de σ_{rup} e K_{IC} , para os materiais altamente porosos, não foram repetitivos. Já o material sinterizado a 2473K/1h e que apresentou 97% de densidade teórica, apresentou valores de

dureza, $HV \approx 22,0$ GPa e tenacidade a fratura, $K_{IC} = 3,4 \pm 0,4$ $MPa.m^{\frac{1}{2}}$, compatíveis também com esta classe de materiais (1,11,21).

Tabela 4.2 - Variação da densidade do material de composição BC-02 em função das condições de sinterização

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	ρ (g/cm ³)	$(\rho/\rho_T) 100$ (%)
Carbonização (1273 K)	1,48	59
Sinterização a 2223 K/1h	1,53	61
Sinterização a 2323 K/1h	1,60	63
Sinterização a 2423 K/1h	1,85	73
Sinterização a 2473 K/1h	2,44	97
*Sinterização a 2473 K/1h	2,34	93
**sinterização a 2473 K/1h	2,27	90

* Material preparado com a composição $B_4C + 3\%$ de C.

** Material preparado com a composição $B_4C + 7\%$ de C.

Na Figura 4.1 pode-se ver as superfícies de fratura de amostras do material BC-02 sinterizado a, respectivamente, 2423K por 1 hora (4.1.A) e 2473K por 1 hora (4.1.B). Na Figura 4.1.A observa-se uma microestrutura com fratura intergranular com poros substancialmente pequenos em relação ao tamanho de grão. A morfologia dos grãos, especificamente a ausência de arredondamento, indica que os mecanismos de transporte de massa não operaram ou operaram pouco. Uma inspeção mais detalhada da microestrutura mostra que muitas das pequenas partículas sinterizaram formando

grandes blocos. Segundo Dole e Prochazka⁽⁸³⁾ o carbeto de boro é um sistema onde ocorre claramente a competição entre o mecanismo de transporte de massa, superfície → superfície e contorno de grão → superfície e que a adição de carbono inibe os mecanismos de coalescimento (crescimento) que impedem a densificação. Portanto a adição de carbono ao B_4C promove a densificação por retardar os processos de coalescimento, favorecendo os mecanismos de transporte de massa, contorno de grão → superfície, que são densificantes. Na Figura 4.1.B observa-se o material sinterizado a 2473K por 1 hora onde se percebe um material altamente densificado, com a presença de pequenos poros isolados ao longo da microestrutura.

A Figura 4.2.A mostra a superfície polida e a 4.2.B a superfície atacada eletroliticamente do material sinterizado a 2473 K/1h, onde se observa microestrutura composta de finos grãos equiaxiais variando de 1 a $8\mu m$, demonstrando que o pequeno crescimento de grão que ocorre durante a densificação, provavelmente é devido à presença da grafite entre os grãos de B_4C . O grafite livre, determinado por difração de raios X, não aparece claramente devido ao arrancamento provocado durante o processo de polimento.

Não foi observado crescimento anormal dos grãos, o que está de acordo com Henney e Jones⁽⁸²⁾ que propuseram que o excesso de carbono evita o crescimento dos grãos e com isso promove a densificação. Não foi observada também a presença de fase líquida, sugerindo que a temperatura eutética deva ocorrer acima das temperaturas utilizadas nesse estudo.

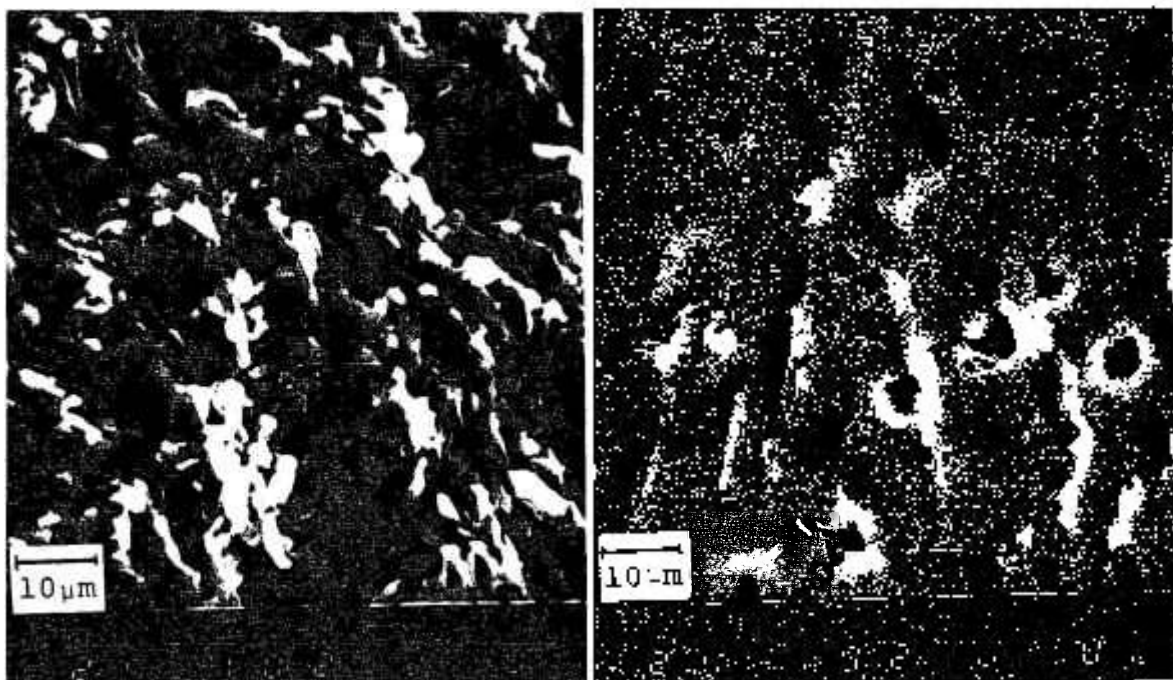


Figura 4.1. Superfície de fratura observado por MEV do material de composição BC-02

(A) 2423 K/1h

(B) 2473 K/1h

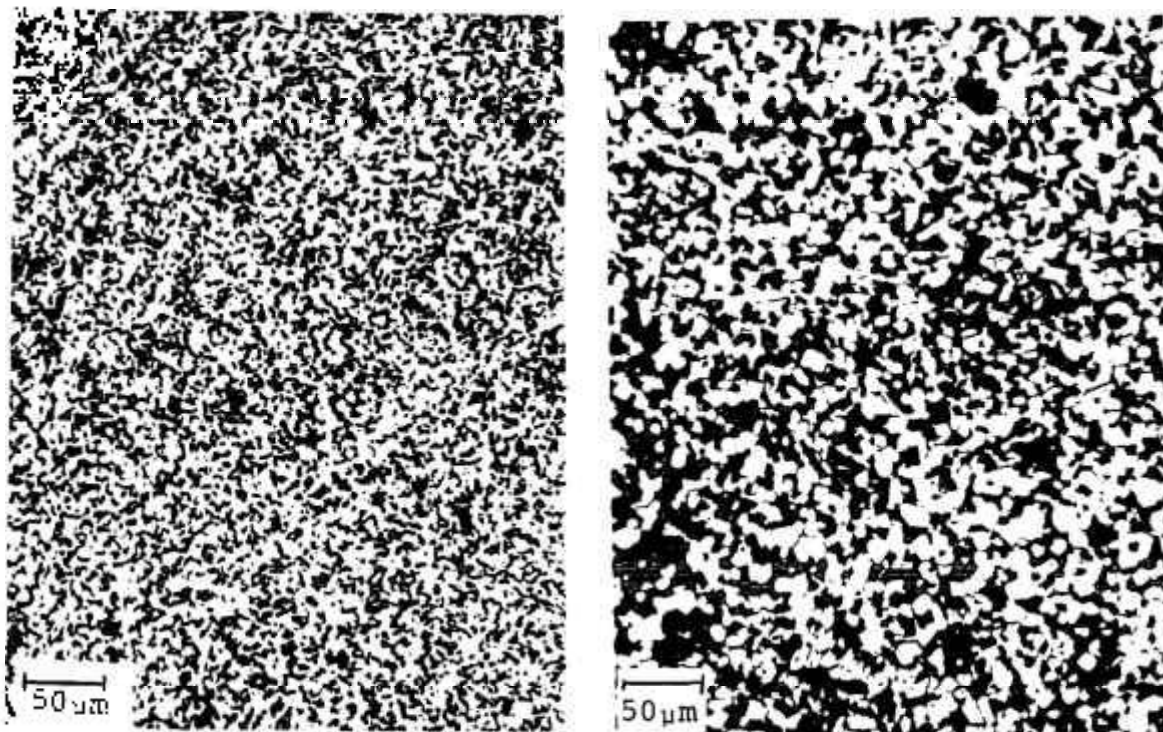


Figura 4.2. Amostra BC-02 sinterizada a 2473 K/1h

(A) Superfície polida

(B) Superfície atacada eletroliticamente (NaOH, 5 Volts, 80mA por 20s).

Na Figura 4.3 está representada os resultados do ensaio mecânico de flexão em quatro pontos, onde está plotado a probabilidade de fratura em função da tensão de ruptura, onde se pode observar valores médios de 300 MPa (σ 50%) e módulo de Weibull(m) de 7,9. Esses valores estão de acordo com o encontrado em literatura para este tipo de material.

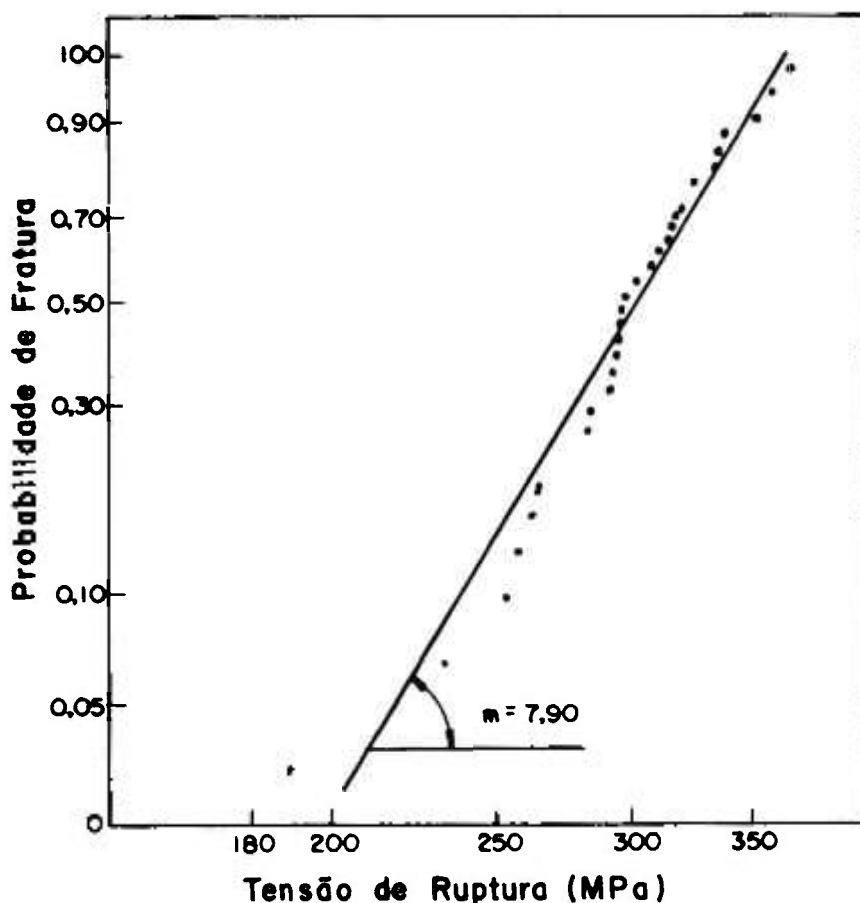


Figura 4.3. Resultado do ensaio de resistência mecânica a flexão em 4 pontos para o material de composição BC-02, sinterizado a 2473K/1h.

4.1.3 - Composição BC-03

Na composição BC-03 estudou-se a adição de B_2O_3 e carbono como aditivos de sinterização, na tentativa de se diminuir a temperatura de sinterização, aumentar a densificação e reagir parte do carbono utilizado com B_2O_3 , segundo a equação 2.1, diminuindo-se com isso o carbono livre, necessário para evitar o crescimento anormal dos grãos durante a sinterização.

O resultado do estudo da influência do processamento na densidade dos materiais produzidos com a composição BC-03 é mostrado na Tabela 4.3, onde se observa que:

- Apenas 48% da densidade teórica foi obtido após a prensagem isostática.

- A 1973K observa-se um pequeno acréscimo na densidade, havendo a partir de 2223K, um acentuado acréscimo, chegando a 84% da densidade teórica a 2273K.

- A 2393K o material se apresentou totalmente fundido. Ainda não se conhece a explicação para tal fato, uma vez que segundo o diagrama de fase boro-carbono (Figura 2.2) o ponto de fusão para esta composição estaria em torno de 2673K.

- O material apresentou baixa dureza com grande dispersão dos resultados.

A variação microestrutural em função da temperatura de sinterização pode ser observada na seqüência de figuras a seguir. A Figura 4.4 representa a superfície de fratura do material sinterizado a 1973 K/1h onde se observa,

grande porosidade e partículas individualizadas com contornos arredondados, o que sugere a atuação de mecanismos de transporte de massa, provavelmente superfície-superfície. Verifica-se também o início da formação de pescoço entre as partículas menores e as maiores, sugerindo o início de mecanismos de transporte de massa contorno de grão-superfície, o que explicaria a variação na densidade ocorrida até esta temperatura.

Tabela 4.3 - Variação da densidade e microdureza do material decomposição BC-03 em função das condições de sinterização.

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	ρ (g/cm ³)	$(\rho/\rho_t)100$ (%)	HV (GPa)
Sinterização a 1473 K/1h	1,54	61	-
Sinterização a 2223 K/15 min	1,61	64	-
Sinterização a 2223 K/1h	1,42	76	6,5 ± 3,2
Sinterização a 2273 K/1h	2,12	84	11,8 ± 4,2
Sinterização 2393 K/1h	fundiu	-	-

A microestrutura resultante da sinterização a 2223K/15 min está representada na Figura 4.5, onde se observa ainda, granulação fina com partículas sinterizadas, com arestas e bordas arredondadas. Com o acréscimo na temperatura de sinterização, de 15 minutos para 60 minutos, observa-se maior densificação (Figura 4.6) mas não foi detectado o crescimento de grão, sugerindo que o carbono livre esteja atuando no sentido de se evitar o crescimento do grão. A superfície de fratura do material sinterizado a 2273K/1h mostra a existência de uma segunda fase (figura 4.7),

provavelmente amorfa pois não foi detectado por difração de raios X, e que provavelmente foi responsável pela densificação e pela grande dispersão nos valores de dureza. Outra característica desta microestrutura é a existência de grandes poros, provavelmente devido a saída de CO, CO₂ e BO gerado pela reação "in situ" entre C e B₂O₃ (EQ. 2.2), dentro dos quais pode-se observar uma microestrutura compacta. Com o aumento de temperatura de 2273K para 2393K/1h, ocorreu a completa fusão do material, cuja microestrutura pode ser vista na Figura 4.8, onde se observa uma massa coesa com pequenos poros retidos. O exato entendimento dos mecanismos atuantes que provocaram a fusão deste material será objeto de trabalhos futuros no sentido de se descobrir, qual a temperatura inicial de formação da fase líquida, qual a composição desta fase e como controlar a intensidade desta fase no sentido de se obter materiais densos e de altas propriedades mecânicas.

O espectro de difração de raios X do material sinterizado a 2223K/1h e 2273K/1h apresentou somente a presença das fases B₂C e grafite.

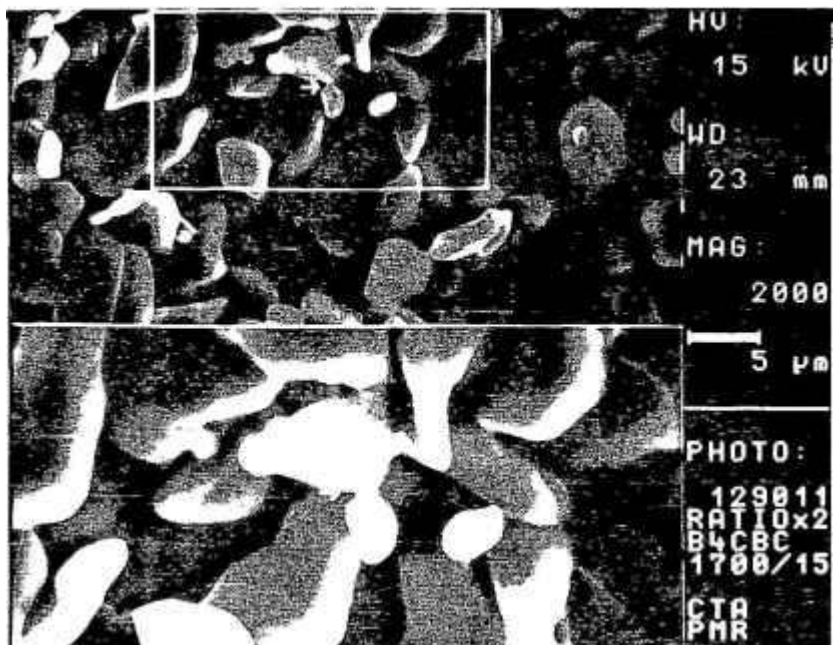


Figura 4.4. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 1973K/1h, MEV. Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 10 μ m.

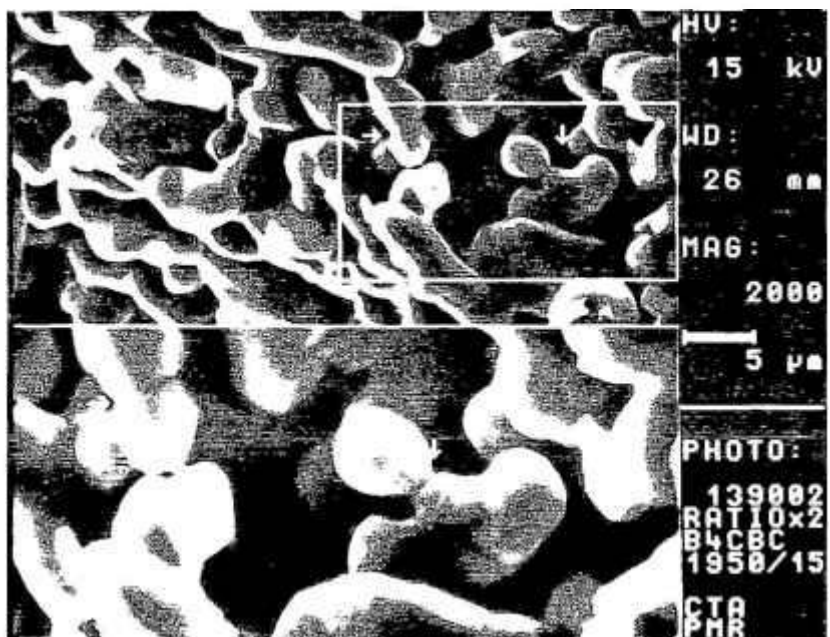


Figura 4.5. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 2223K/15min, MEV. Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 10 μ m.

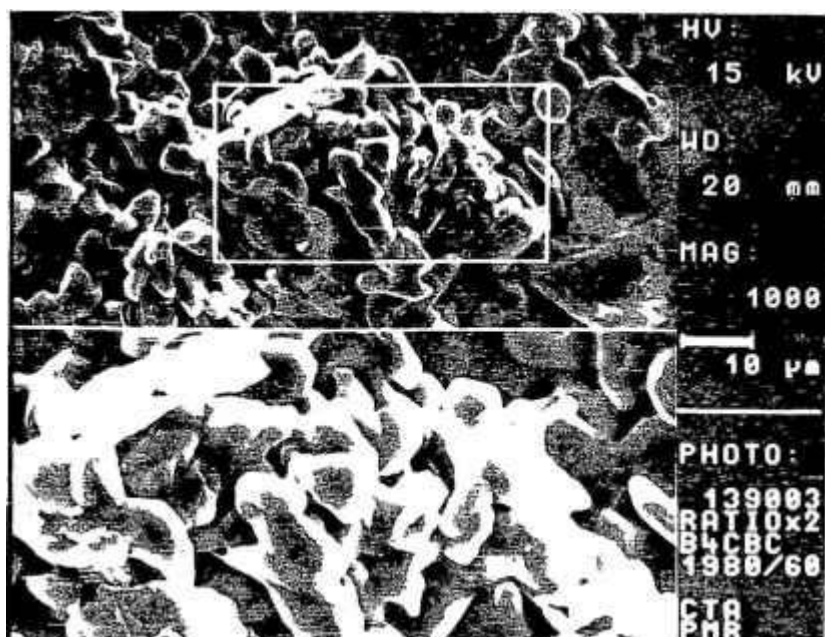


Figura 4.6. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 2223 K/1h, MEV. Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 20µm.

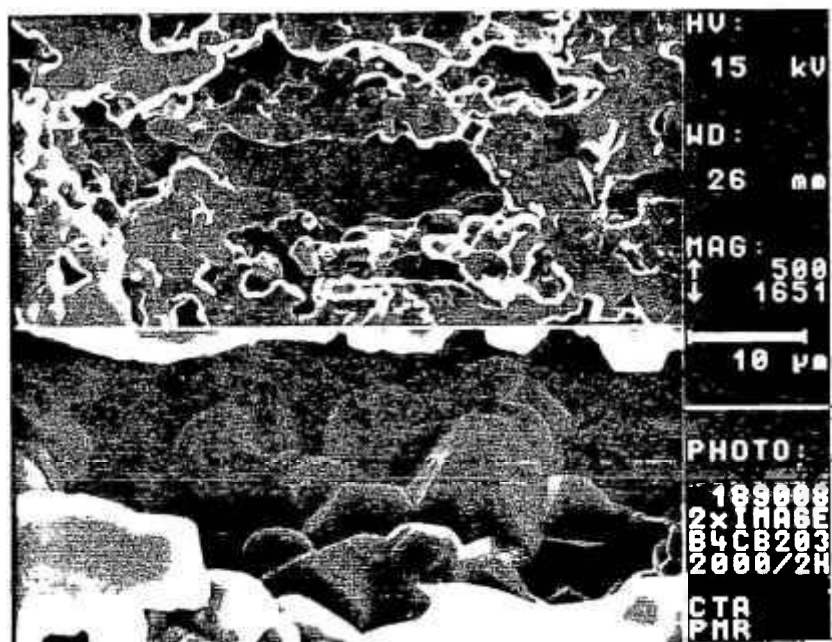


Figura 4.7. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 2273 K/1h, MEV. Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 20µm.

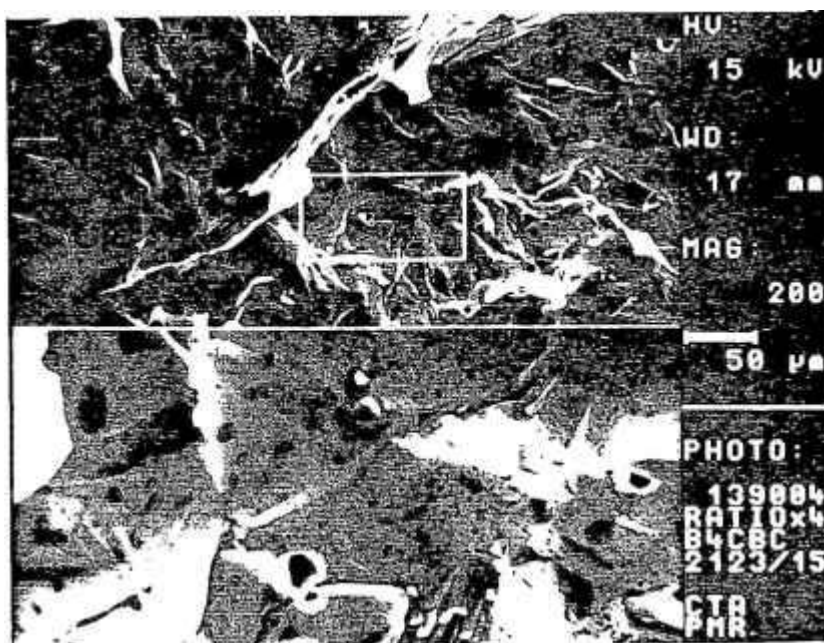


Figura 4.8. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 2393 K/1h, MEV. Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 200 μm .

4.1.4 - Composição BC-04

Na Composição BC-04 avaliou-se a influência da adição de Al_2O_3 juntamente com óxido de boro e carbono, como aditivo de sinterização do B_4C . A alumina como aditivo irá reagir com o B_2O_3 em baixa temperatura, formando um líquido, conforme o diagrama de fase mostrado na Figura 4.9. Em temperaturas elevadas deverá ocorrer a reação entre o carbono livre (grafite) com o boro do líquido formando o B_4C , liberando CO e CO_2 e formando ainda a fase refratária $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

Na Tabela 4.4 pode-se observar a variação de densidade e microdureza em função das condições de sinterização, notando-se que;

- A densidade a verde obtida para esta composição foi de 55% da densidade teórica

- A 1973K há indícios de densificação, sendo que ocorreu uma rápida densificação entre 2223K e 2273K, com a densidade relativa variando, respectivamente de 75,6% para 90,4%. A 2373K obter-se cerca de 96% de densidade teórica e a 2473K o material fundiu completamente.

- Os resultados de microdureza mostram que a 2373K o material apresentou alta dureza (21,0 Gpa), demonstrando que a adição de Al_2O_3 , além de favorecer a densificação, não prejudica a dureza do B_4C , pois os resultados obtidos são similares àqueles de produtos comerciais de B_4C aditivado com

carbono sinterizado em alguns casos acima de 2473K. Os valores de K_{IC} comprovam a baixa tenacidade a fratura destes materiais.

Na Figura 4.10 pode-se ver a superfície de fratura do material sinterizado a 2373K/60min., percebe-se fratura inter-cristalina, evidenciando a presença de uma fase, provavelmente fase líquida, que recobre todos os grãos do material. A Figura 4.11 mostra outros detalhes da microestrutura deste material, evidenciando a presença de grandes poros entre os grãos e pequenos poros retidos no interior dos grãos, sugerindo problemas de heterogeneidade da densificação no processo de compactação e realçando a presença de fase líquida entre os grãos.

- Estudos das fases formadas, por difração de raios X demonstraram a presença de B_4C grafite Al_2O_3 e $Al_{18}B_4O_{33}$, nos materiais sinterizados até 2223K. Já para temperaturas de sinterização iguais ou superiores a 2273K/60min não observou-se mais presença da fase $Al_{18}B_4O_{33}$, apenas B_4C , grafite e alumina. Acredita-se que tal fase tenha se transformado em fase líquida e não se recristalizou no resfriamento, explicando assim a alta taxa de densificação que se sucedeu com o aumento de temperatura. Outra hipótese é que a quantidade da fase $Al_{18}B_4O_{33}$ seja insuficiente para ser detectada por difração de raios X.

Tabela 4.4. Variação da densidade, microdureza e K_{IC} em função das condições de sinterização

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	ρ/ρ_t (%)	HV (GPa)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
1973 K/1h	60	-	-
2223 K/1h	76	-	-
2273 K/1h	91	16,0	4,1
2373 K/1h	97	21,0	3,5
2473 K/1h	Fundiu	-	-

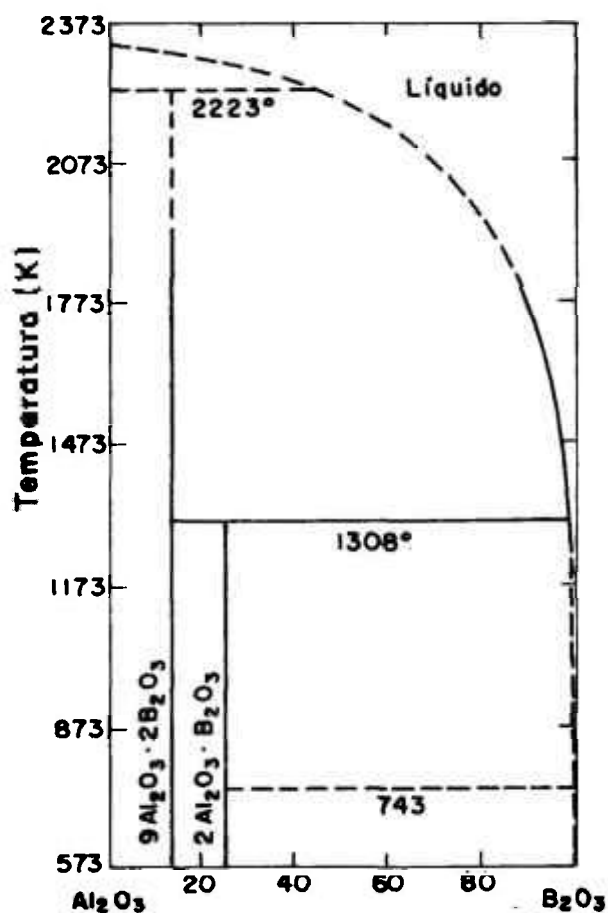


Figura 4.9. Diagrama de fase $B_2O_3-Al_2O_3$

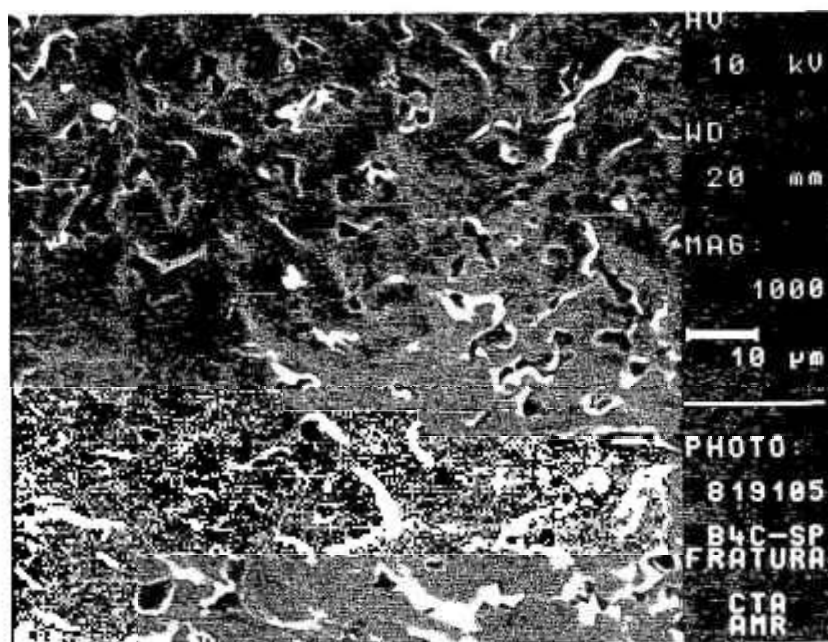


Figura 4.10. Superfície de fratura do material de composição BC-04, sinterizado a 2373K, MEV.

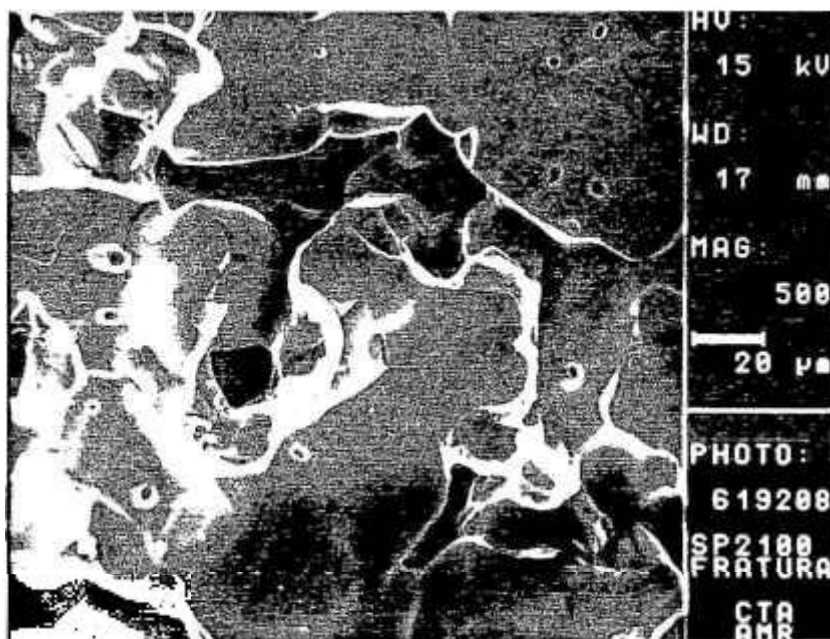


Figura 4.11. Superfície da fratura do material de composição BC-04, sinterizado a 2373K. Região que mostra grandes poros e realça a presença de fase líquida entre os grãos, MEV.

4.2. Prensagem a Quente Assistida por Dilatometria

Este item foi dividido em três partes, a primeira onde se avalia a influência da composição, a segunda onde se avalia a influência da temperatura e a terceira onde se avalia a influência da pressão. Devido às características técnicas do equipamento a pressão foi limitada ao máximo de 30 MPa e a temperatura a 2123K.

4.2.1 - Influência da Composição

A influência da composição na densificação durante o processo de prensagem a quente foi avaliada utilizando-se as composições BC-01, BC-02, BC-03 e BC-04 fixando-se a pressão de 20MPa e ciclo térmico que consiste de aquecimento de 30K/min e patamar de 1 hora a 2073K. O resfriamento se deu dentro do forno, seguindo a inércia de resfriamento do mesmo.

Os resultados estão ilustrados na Figura 4.12 que mostra a variação da densidade e temperatura em função do tempo de prensagem a quente. Pode-se observar que:

- As amostras das composições BC-01, BC-02 e BC-03 não densificam significativamente durante o processo de prensagem a quente, nestas condições de trabalho.

- As amostras da composição BC-04 apresentaram após a prensagem a quente, alta densidade (96% da densidade teórica).

Baseado nestes resultados utilizou-se a composição BC-04 para os estudos da influência da pressão e da temperatura no processo de prensagem a quente.

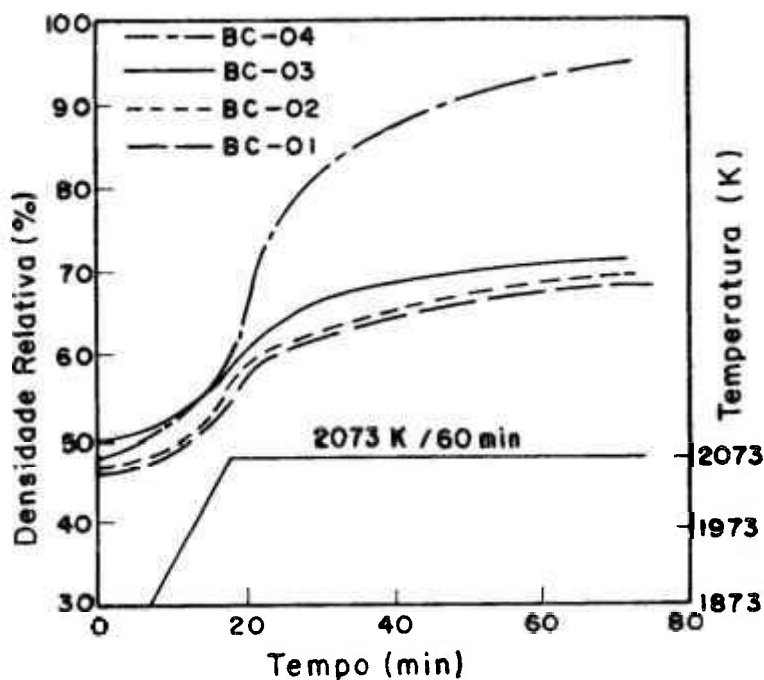


Figura 4.12. Influência da composição no processo de prensagem a quente.

4.2.2 - Influência da Temperatura

A influência da temperatura é pequena na densificação para temperaturas até 2023K, como pode ser visto na Figura 4.13. Para temperaturas iguais ou superiores a 2073K é possível se obter altas densidades, acima de 96% da densidade teórica. Observando-se, as Figuras 4.14 e 4.15 que ilustram, respectivamente, a taxa da densificação em função do tempo e da densidade, pode-se ver que a velocidade máxima de densificação ocorre no início do patamar e é crescente com o aumento da temperatura. Fica evidente que para se obter altas densidades finais é necessário altas taxas de densificação no início do processo. Este resultado sugere o mecanismo de rearranjo de partículas para esta fase do processo. A fase líquida necessária para que ocorra o mecanismo de rearranjo é originada da reação entre o Al_2O_3 e o B_2O_3 . De acordo com o diagrama de fase $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.9), com o aumento da temperatura a quantidade de líquido cresce rapidamente. Este fato somado a diminuição da viscosidade do líquido formado, explicam a maior taxa de densificação com o aumento da temperatura, isto é, para temperaturas baixas a quantidade de fase líquida e a maior viscosidade não dão condições necessárias, para uma alta taxa de densificação. As superfícies de fratura observadas por MEV estão representadas nas Figuras 4.16 a 4.19, onde se observa que o material densificou quase que completamente para temperaturas iguais ou superiores a 2073K.

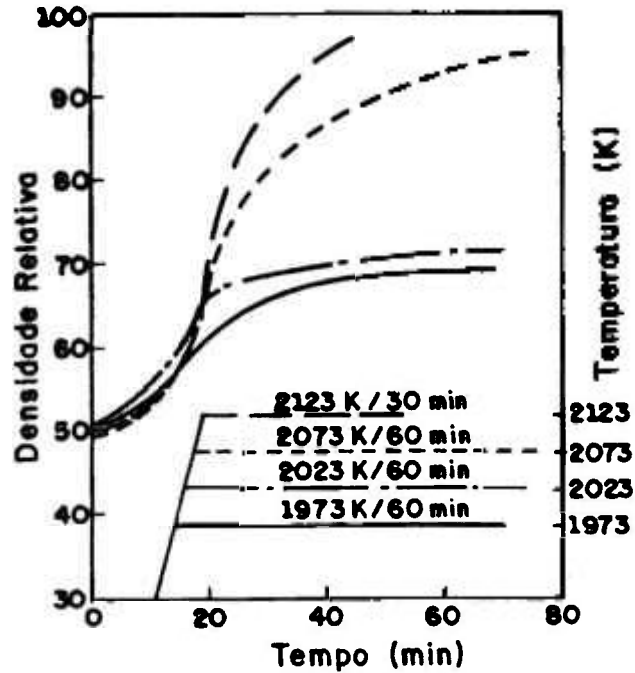


Figura 4.13. Influência da temperatura no processo de prensagem a quente. Densidade Relativa em função do Tempo.

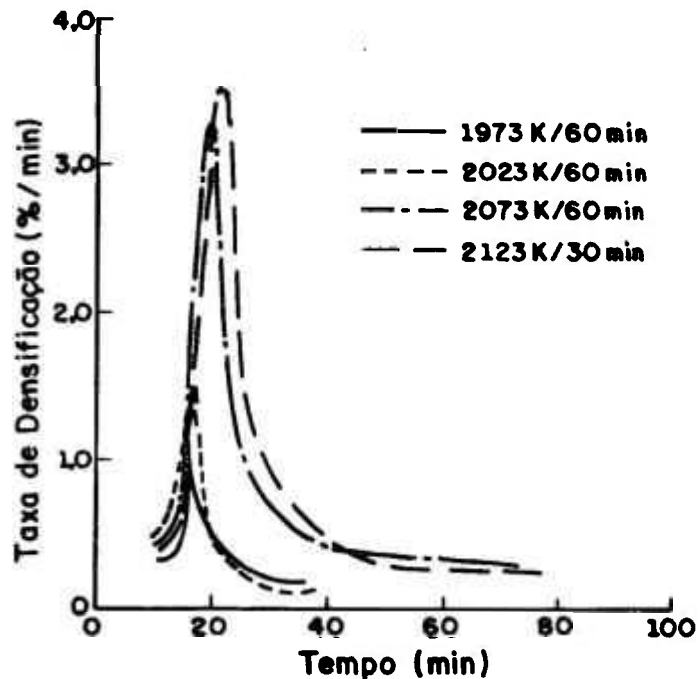


Figura 4.14. Influência da temperatura no processo de prensagem a quente. Taxa de Densificação em função do Tempo.

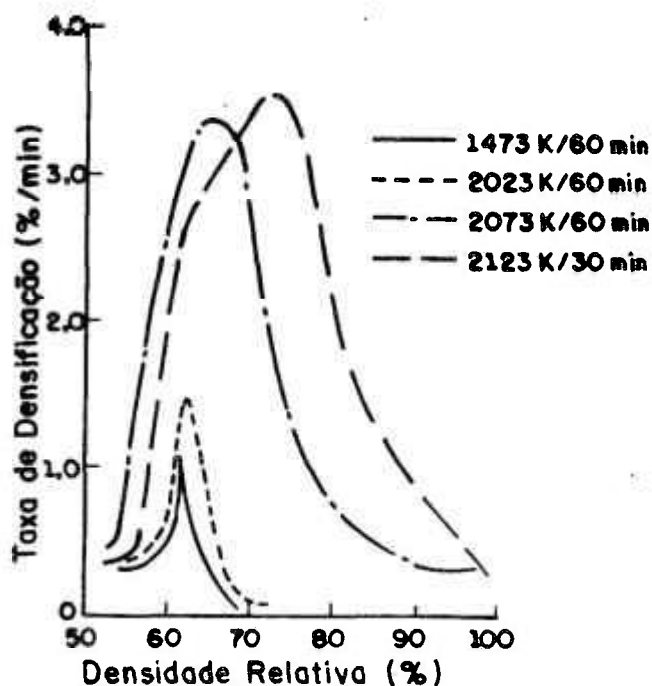


Figura 4.15. Influência de temperatura no processo de prensagem a quente. Taxa de Densificação em função da Densidade Relativa.



Figura 4.16. Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 1973K/60min/20MPa MEV.

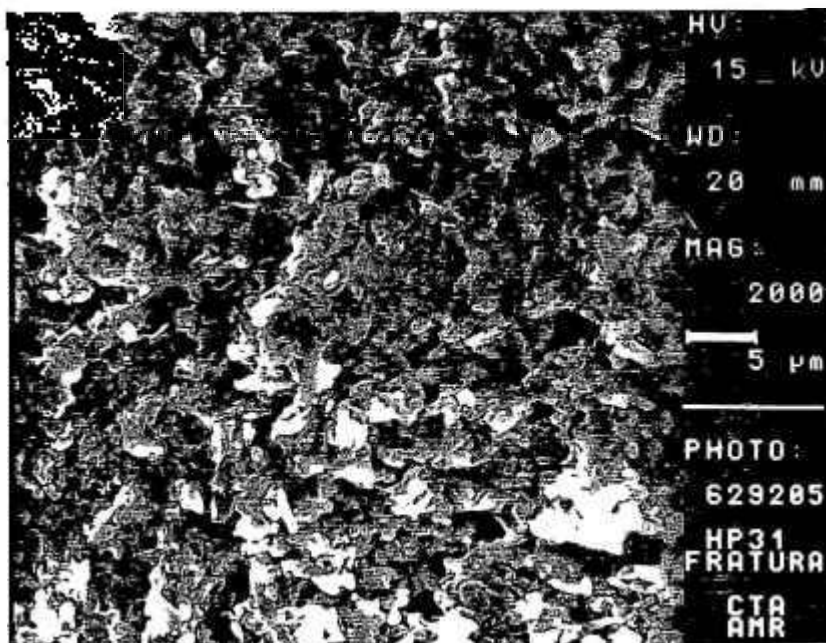


Figura 4.17. Superfície da fratura do material prensado a quente nas condições de 2023K/60min/20MPa, MEV.

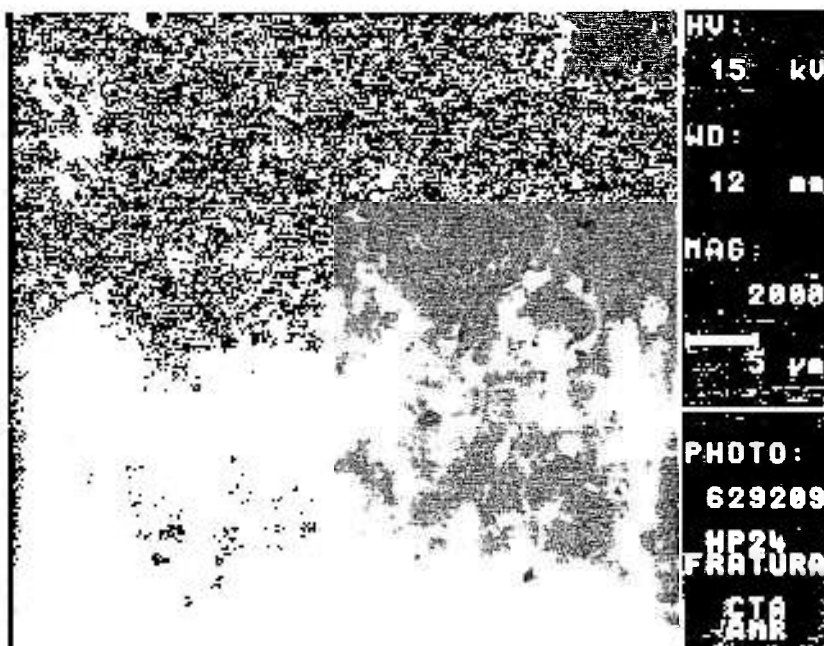


Figura 4.18. Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2073K/60min/20MPa, MEV.

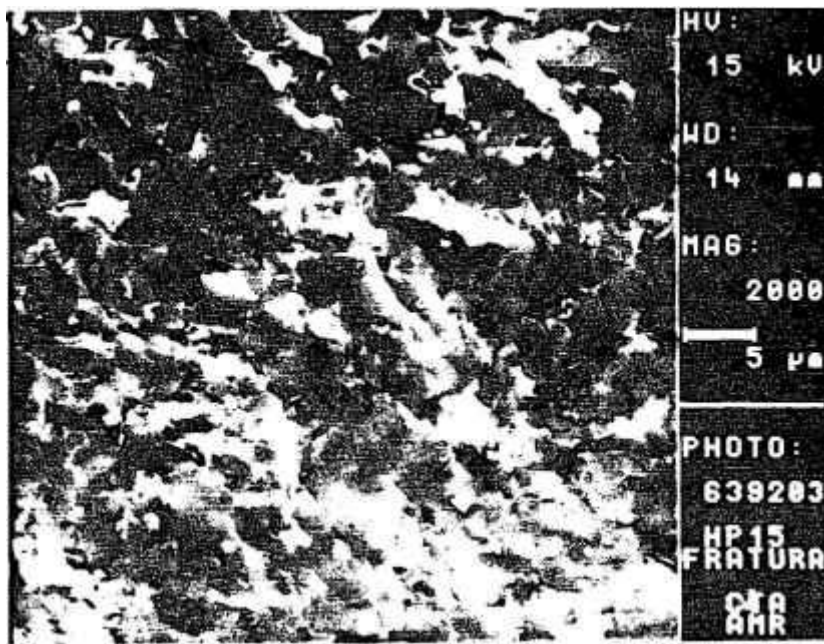


Figura 4.19. Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2123K/60min/20MPa, MEV.

4.2.3 Influência da Pressão

Utilizando-se taxa de aquecimento de 30K/min e patamar isotérmico de 2073K por 60min., avaliou-se a influência da pressão na densidade final das amostras produzidas por prensagem a quente.

Na Figura 4.20 estão ilustradas as curvas da variação da densidade em função do tempo para as quatro pressões estudadas. Pode-se ver que com o aumento da pressão, maior é a densidade final obtida e que para uma pressão de 10 MPa, densidade final é de apenas 70% da densidade teórica.

Na Figura 4.21 pode-se ver que o valor máximo da taxa de densificação ocorre praticamente no mesmo tempo para todas as pressões, porém apresentam intensidades crescentes com o aumento de pressão. Este aumento na taxa de sinterização possibilitou que se atingisse os picos de taxas de densificação com maiores densidades relativas, como pode ser visto na Figura 4.22, demonstrando que a variável pressão tem uma relação direta com a taxa de densificação. Considerando que a temperatura é a mesma para todas as amostras, pode-se dizer que a quantidade e viscosidade da fase líquida é a mesma e que a variável pressão é que dita a cinética de sinterização.

O aumento da taxa de densificação é proporcional à pressão, Figura 4.23. Nota-se que, extrapolando-se as retas, há um limiar entre 6,0 e 8,0 MPa de pressão para que comece ocorrer densificação. Este efeito é conhecido para algumas situações, incluindo sinterização e estudos de fluência, ambos em regime newtonianos de fluência e transporte de material. Neste caso, a grande refratariedade e a elevada tensão de deformação a 2073K, do B_4C são os responsáveis pelo efeito ficando evidente que a quantidade e a viscosidade do líquido formado não são suficientes para promover a densificação, a menos que uma pressão externa ao sistema agilize os processos de rearranjo e fluência viscosa.

Analisando a influência da pressão com a taxa de densificação (ρ°) através da Figura 4.23 e a relação:

$$\rho^\circ = f(P_A^n) \quad \text{EQ. 4.1}$$

onde o expoente n é um valor característico do mecanismo controlador da densificação, os valores de 2,30 e 2,16 de n respectivamente para 70% e 80% de densidade teórica, sugerem a predominância dos mecanismos oriundos de reações na interface⁽⁶³⁾.

Para altos valores de densidade, $\rho=90\%$ da densidade teórica, o valor de n é de 1,18, sugerindo a predominância de mecanismos de difusão volumétrica, para eliminação da porosidade, até o fim da prensagem a quente.

As superfícies de fratura dos materiais produzidos com pressão de 10,20,25 e 30 MPa podem ser observadas, respectivamente nas Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27. Observa-se que a baixa pressão de compactação (10 MPa) tem um efeito similar às baixas temperaturas (Figuras 4.16 e 4.17) na densidade final das amostras, porém com tamanho de grão maior. Nas amostras produzidas com 20, 25 e 30 MPa observa-se pouca porosidade residual.

4.2.4 - Detalhamento da Análise Microestrutural

Utilizando-se uma amostra com superfície polida e atacada eletroliticamente do material prensado a quente com uma pressão uniaxial de 20 MPa e 2073K/60min, foi possível analisar a microestrutura, Figura 4.28(A). Observa-se claramente que:

- tamanho de grão de aproximadamente 5 μ m

- não houve crescimento anormal do grãos
- maclas de sinterização
- fase intergranular
- baixa porosidade

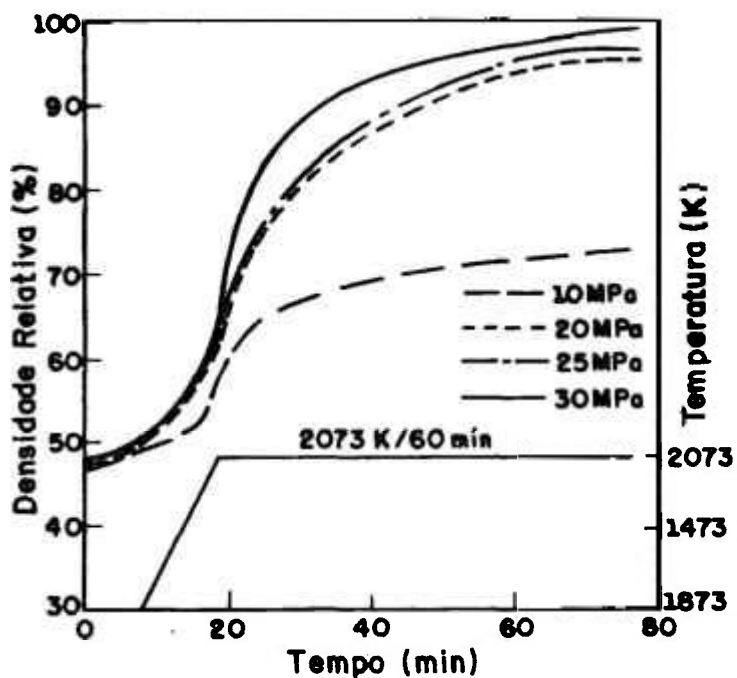


Figura 4.20. Influência da pressão no processo de prensagem a quente. Densidade Relativa em função do Tempo.

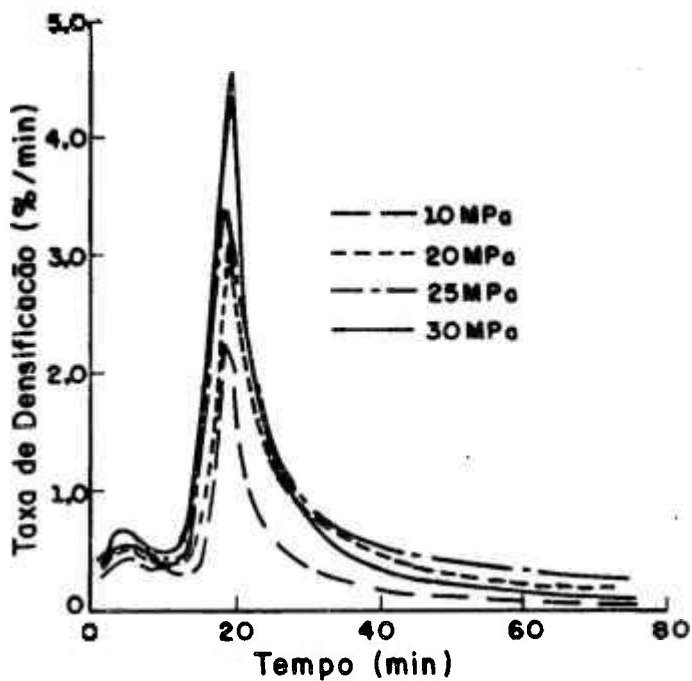


Figura 4.21. Influência da pressão no processo de prensagem a quente. Taxa de Densificação em função do Tempo.

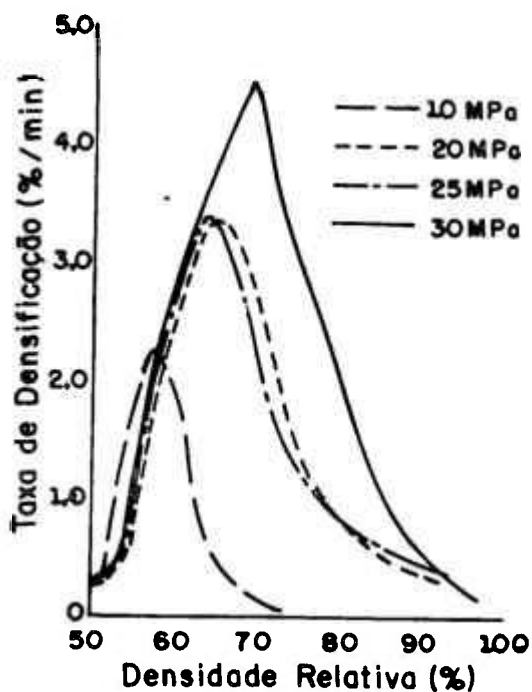


Figura 4.22. Influência da pressão no processo de prensagem a quente. Taxa de Densificação em função da Densidade Relativa.

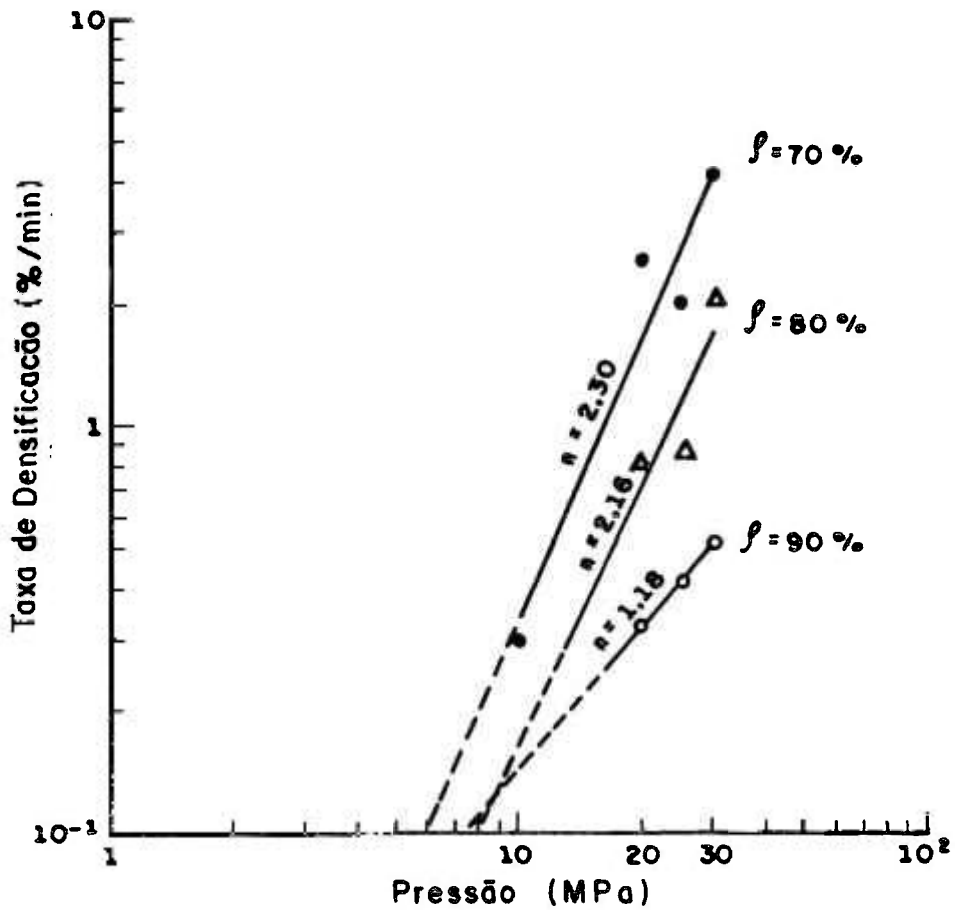


Figura 4.23. Taxa de densificação em função da pressão aplicada, para valores de densidades constantes iguais a: $\rho=70\%$, $\rho=80\%$ e $\rho=90\%$ da densidade teórica.

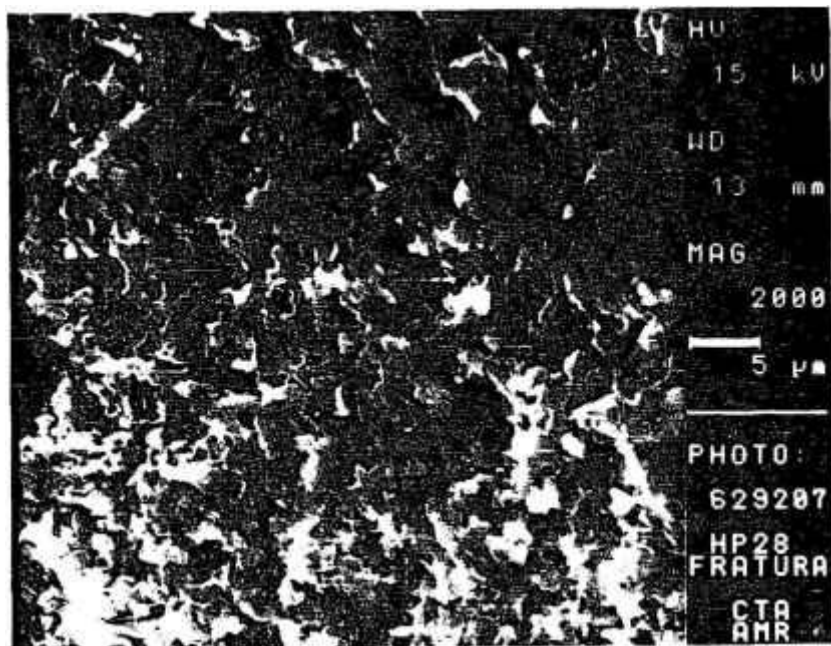


Figura 4.24. Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2073K/60min/10MPa, MEV.

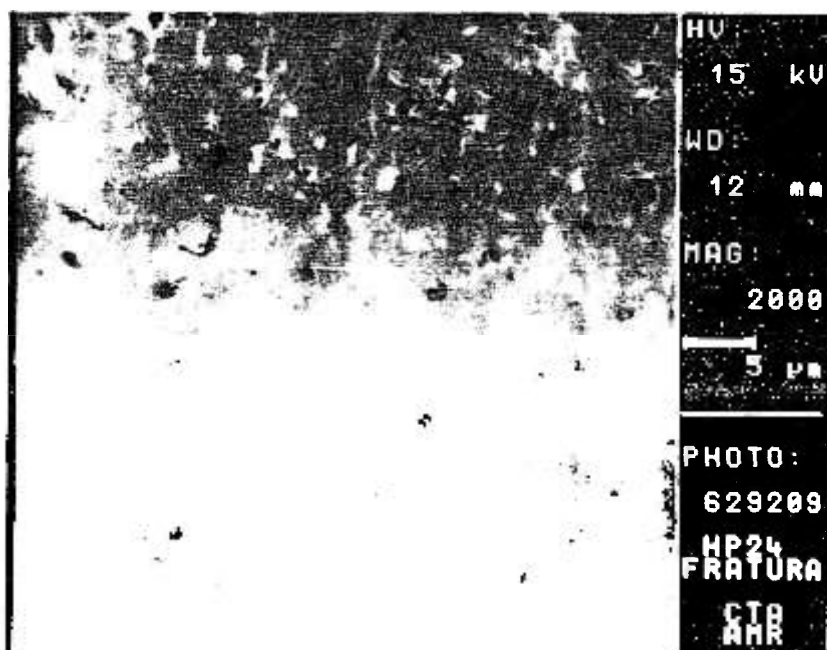


Figura 4.25. Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições 2073K/60min/20MPa, MEV.

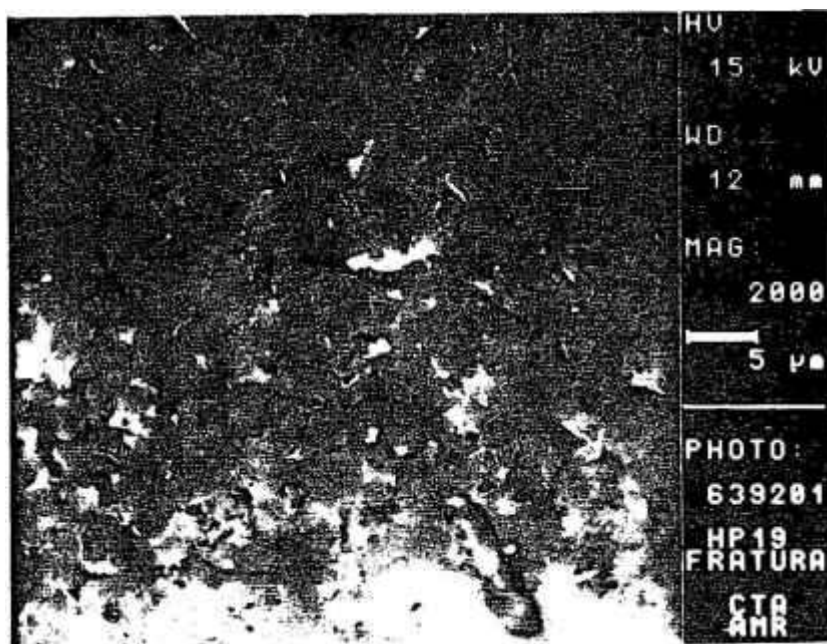


Figura 4.26. Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2073K/60min/25MPa

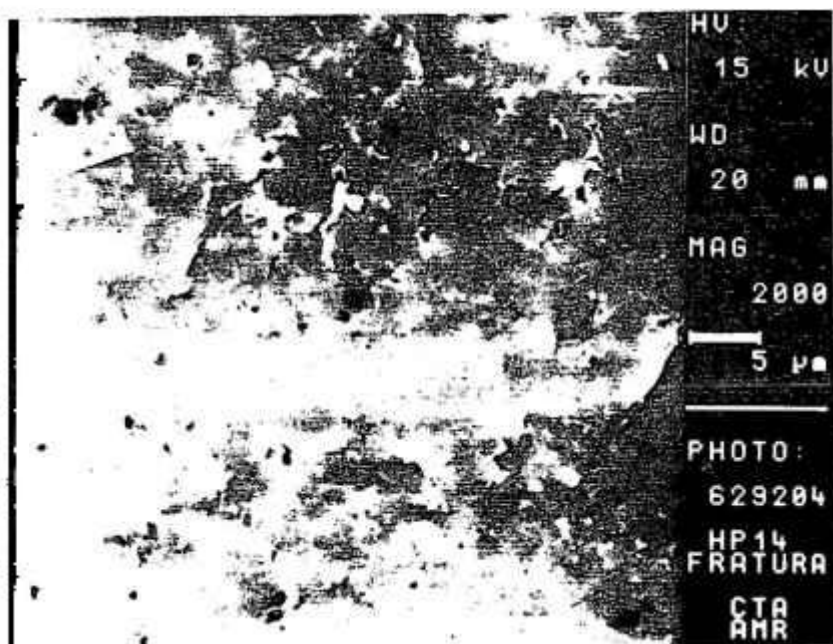
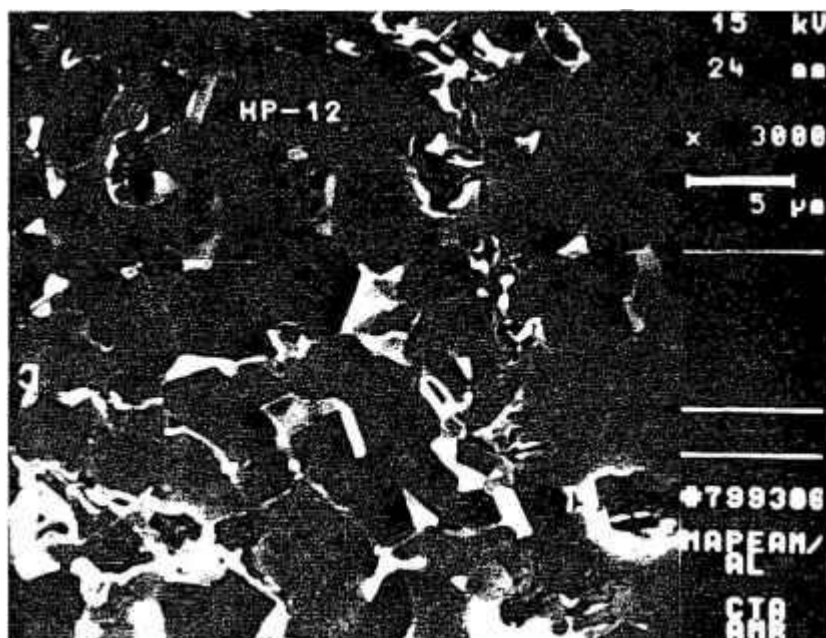


Figura 4.27. Superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2073K/60min/30MPa

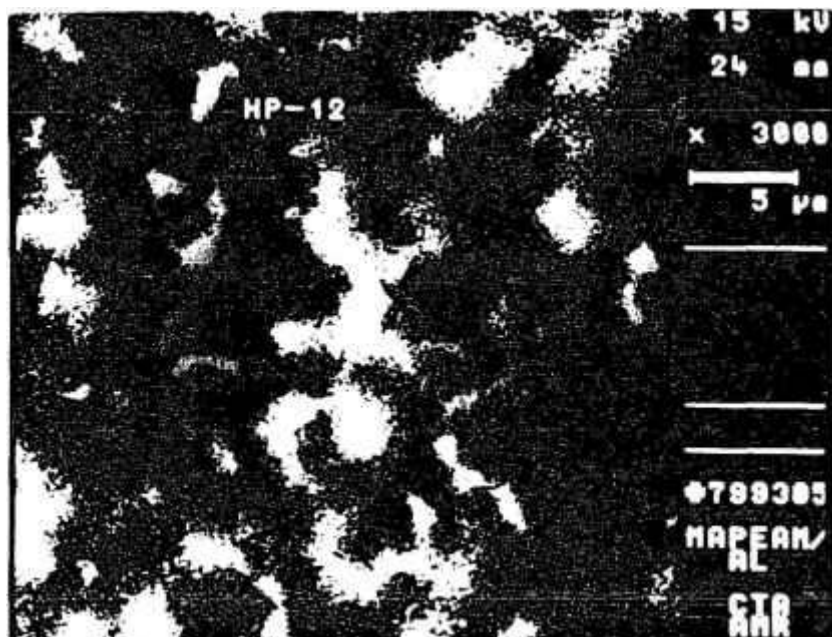
Microanálise por raios X, Figura 4.28(B), mostrou que o alumínio se concentra preferencialmente no contorno do grão. Este alumínio provavelmente está na forma de Al_2O_3 , e $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, pois estas foram as únicas fases cristalinas contendo alumínio detectada por difração de raios X, figura 4.29.

Utilizando-se a técnica da microscopia eletrônica de transmissão (MET), observa-se o B_4C com tamanho de grão reduzido (aproximadamente $5\mu\text{m}$) e fase secundária nos contornos de grão (Figura 4.30). Estas fases foram identificadas por difração eletrônica de área selecionada. Para a identificação dos diagramas utilizou-se o programa DIFPAT desenvolvido no Metals Technology Laboratories, Energy Mines and Resource, Ottawa, Canadá.

As fases secundárias identificadas foram: $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, Al_2O_3 , grafite, boro metálico e B_2O_3 , respectivamente Figuras 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 e 4.35. As fases boro metálico e B_2O_3 foram encontradas em poucos pontos triplos do material. Não foi observado fase líquida em quantidade apreciável entre os grãos, sugerindo que esta fase, ou existia em quantidade muito pequena ou cristalizou no resfriamento. A primeira hipótese está mais de acordo com os resultados obtidos na análise da influência da pressão e temperatura no processo de prensagem a quente.



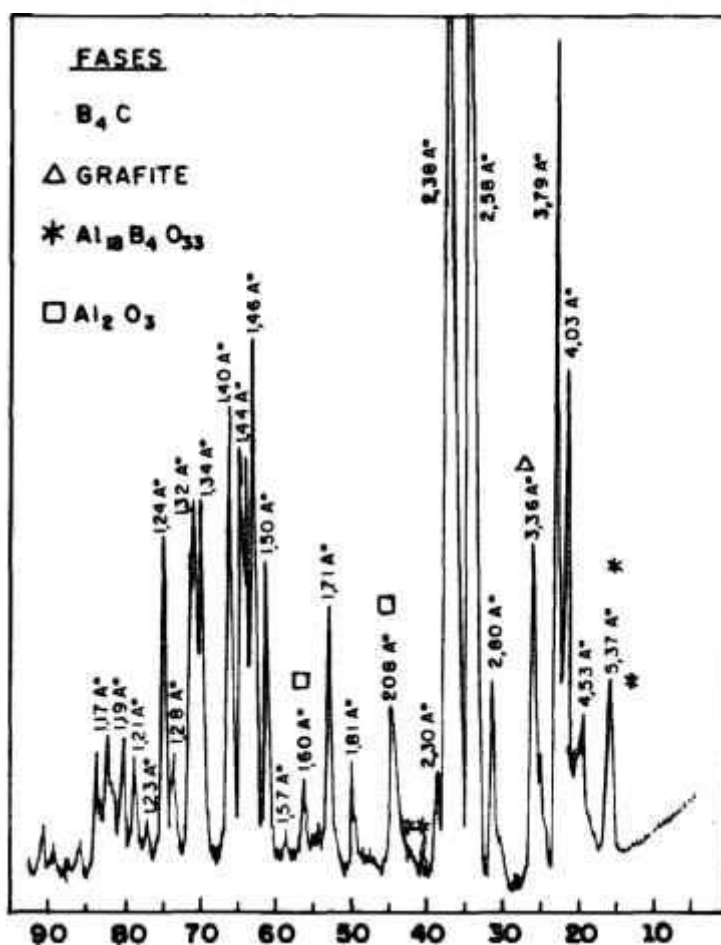
(A)



(B)

Figura 4.28. Análise micrográfica do material prensado a quente (2073K/60min/20MPa)
 (A) Imagem eletrônica de elétrons secundários (MEV)
 (B) Imagem de raios X de $AlK_{\alpha 1}$

In



20

Figura 4.29. Espectro de difração de raios X do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições de 20 MPa/2073K/1h



Figura 4.30. Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20 MPa/2073K/1h, MET

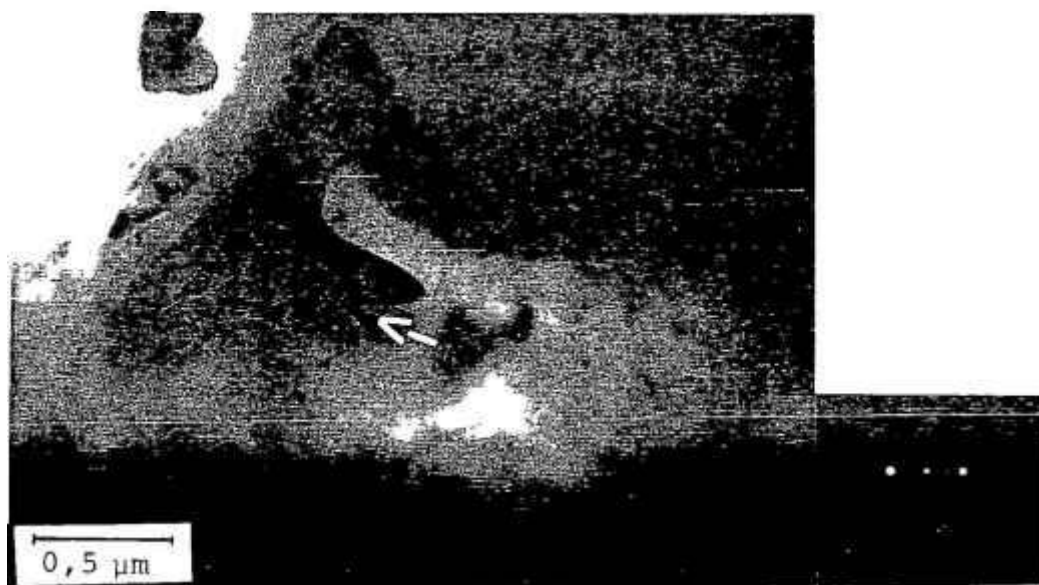


Figura 4.31 Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20 MPa/2073K/1h, MET. Difração eletrônica da fase $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, $\vec{B} = [-2, 4, -3]$



Figura 4.32. Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20 MPa/2073K/1h, MET. Difração eletrônica da fase Al_2O_3 , $\vec{B} = [0,4,3]$



Figura 4.33 Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20 MPa/2073K/1h, MET. Difração eletrônica da fase grafite parcialmente orientada.



Figura 4.34. Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20 MPa/2073K/1h, MET. Difração eletrônica da fase boro metálico $\vec{B} = |2,0,1|$



Figura 4.35. Micrografia obtida por campo claro do material de composição BC-04, prensado a quente nas condições 20 MPa/2073K/1h, MET. Difração eletrônica da fase B_2O_3 , $\vec{B} = |1,-1,0|$

4.2.5 - Microdureza e Tenacidade à Fratura (K_{IC})

A dureza Vickers e a tenacidade à fratura, foi determinada por indentação em superfícies polidas utilizando carga de 2000 g com tempo de aplicação de 15 segundos. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.5, onde se observa que:

- a dureza cresce com a densificação
- a variação da pressão de compactação de 20 a 30 MPa não influenciou nos valores de microdureza e K_{IC}
- o aumento na temperatura e diminuição do tempo de sinterização favoreceram o aumento da dureza, mas manteve o K_{IC} na mesma faixa de valores.

Resumindo, os resultados tanto de microdureza como K_{IC} comprovam a eficiência do aditivo, pois os valores encontrados estão plenamente de acordo com os citados na literatura, para o B_4C prensado a quente para temperaturas bem mais elevadas (11-13-17-21-22).

Tabela 4.5 Densidade relativa e propriedades mecânicas dos materiais prensados a quente

MATERIAL	DENSIDADE	MICRODUREZA	K_{IC}
	RELATIVA (%)	(GPa)	(MPa ^m ^{1/2})
BC-04 (2023K/60min/ 20MPa)	72	2,6	-
BC-04 (2073K/60 min/20MPa)	96	27,0	3,4
BC-04 (2073K/60 min/25MPa)	97	26,8	3,4
BC-04 (2073K/60 min/30MPa)	98	27,4	3,5
BC-04 (2123K/30 min/20MPa)	98	37,0	3,4

4.3 - UTILIZAÇÃO DE Ni E Ti COMO ADITIVOS PARA SINTERIZAÇÃO SEM PRESSÃO DO B₄C

Nesta etapa avaliou-se a influência da adição de Ni e Ti na sinterização do B₄C.

As composições estudadas foram apresentadas na Tabela 3.4. Em todas as composições deste sistema foram utilizados 5% em volume de aditivo(s) metálico(s) (Ni e/ou Ti) na mistura inicial. Considerando apenas a mistura Ni+Ti, na composição BTiNi-01 foi adicionado Ni e Ti na relação de 95% Ti e 5% Ni; na composição BTiNi-02 (95% Ni e 5% Ti); na composição BTiNi-03 (71,6% Ti e 28,4% Ni), que corresponde ao ponto eutético da liga Ni-Ti ($T_f=1216K$), na composição BTi (100% Ti) e na composição BNi (100%Ni).

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados de densidade relativa (% da densidade teórica) e das propriedades mecânicas em função da composição e temperatura para as 5 composições estudadas onde se observou que:

- Os materiais ricos em Ti, produzidos com composição onde o Ti foi o principal aditivo (BTiNi-01), ou o único (BTi) a densidade relativa final após sinterização a 2373K foi, respectivamente, de 71% e 75% da densidade teórica, demonstrando que o Ti não é um aditivo eficiente para este material nesta temperatura.

- Os materiais produzidos com a adição da composição eutética de Ni e Ti (BTiNi-03) apresentam valores

de densidade relativa de 80% a 2373K. Este valor é superior aos dos materiais ricos em Ti. Acredita-se que este acréscimo se deva a influência do Ni, pois como se verá a seguir as composições com Ni apresentaram maior densificação.

- Os materiais ricos em Ni, produzidos com composições onde o Ni foi o principal aditivo (BTiNi-02), ou o único (BNi) apresentaram, respectivamente, 89% e 95% da densidade teórica, demonstrando a eficiência do Ni como aditivo de sinterização para esta temperatura.

- Os valores de microdureza foram proporcionais à densidade relativa e nas composições ricas em Ni os resultados obtidos são bastante elevado, demonstrando que além de favorecer a densificação o Ni não foi prejudicial à dureza.

- Os valores de K_{IC} apresentaram grande dispersão, sendo maiores para os materiais mais porosos. Já os materiais ricos em Ni, apresentaram valores de K_{IC} coerentes com esta classe de materiais (11).

As fases determinadas por difração de raios X são mostradas na Tabela 4.7 onde se observa que:

- Nas composições ricas em Ti, este elemento reage com boro e carbono formando TiB_2 e TiC . A formação de TiB_2 sugere que com o aumento da temperatura de sinterização, para valores entre 2423 a 2523K, possa haver grande densificação,

pois estudos realizados por Stibbs⁽⁷⁵⁾, utilizando TiB_2 como aditivo de sinterização demonstram ser possível obter até 99% da densidade teórica.

- No material produzido com as composições ricas em Ti e com a composição BNiTi-03, não se observou nenhuma fase com Ni, sugerindo que este elemento está em solução, ou em alguma fase amorfa ou em fases cristalinas de baixo teor.

- Nos materiais ricos em Ni, este elemento reagiu com o B_4C formando Ni_4B_3 . Não foi detectado Ni não reagido na composição BiTiNi-02, porém na composição BNi há evidências de presença de Ni não reagido.

- Em todas as composições foi detectada a presença de carbono livre na forma de grafite.

- Não foi detectada a presença de carbeto de Ni, sugerindo que o carbono resultante da reação entre Ni e B_4C ou está em solução ou está na forma de grafite.

Observando a superfície de fratura dos materiais sinterizados a 2373K, pode-se ver que:

- O material com composição BTiNi-01, figura 4.36, apresentou grande porosidade, tamanho de grão pequeno e fratura transcristalina.

- O material com a composição BTiNi-02, figura 4.37, apresentou fratura típica com presença de fase líquida.

- O material com a composição BTiNi-03, figura 4.38, apresentou microestrutura parecida com a BTiNi-01, porém com densidade visivelmente maior.

- O material com composição BTi, figura 4.39, apresentou grande porosidade, com indícios de formação de fase líquida.

- O material com composição BNi, apresentou microestrutura compacta, Figura 4.40, com a presença de poros retidos de diâmetro entre 2 a 5 μ m.

Na superfície polida pode-se ver, Figura 4.41.A, observa-se a presença de aglomerados que se originaram durante o processamento e que contraíram diferentemente da matriz, provocando um defeito. Observa-se também a presença de uma segunda fase, mais clara. Estudo através de microanálise, Figura 4.41.B, detectou a presença de Ni, nesta fase, demonstrando alta concentração de níquel. Esta fase foi identificada através de difração de raios X como sendo Ni₄B₃. Na Figura 4.42 fica claro que esta fase se encontra preenchendo os poros, evidenciando a formação de um líquido que agilizou a sinterização e promoveu a densificação do material.

A presença de maclas de sinterização na microestrutura deste material ficou evidenciada na figura 4.43, onde se mostra, por microscopia óptica, uma superfície polida e atacada eletroliticamente.

Em resumo, o material com composição BNi apresentou microestrutura típica de sinterização na presença de fase líquida. Esta fase líquida cristaliza na forma de Ni_4B_3 e a partir das informações obtidas com a composição BTiNi-02, a máxima taxa de densificação para estes materiais está entre 2323K e 2373K.

Tabela 4.6 - Variação da densidade relativa e propriedades mecânicas em função da composição e temperatura para os materiais aditivados com Ni e/ou Ti

COMPOSIÇÃO	TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (K)	DENSIDADE RELATIVA (%)	MICRODUREZA VICKERS (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
BTiNi-01	1273	64	-	-
BTiNi-01	2173	57	-	-
BTiNi-01	2323	71	-	-
BTiNi-01	2373	71	6,0	5,2
BTiNi-02	1273	58	-	-
BTiNi-02	2173	71	-	-
BTiNi-02	2323	78	-	-
BTiNi-02	2373	84	18,2	3,2
BTiNi-03	1273	61	-	-
BTiNi-03	2173	57	-	-
BTiNi-03	2223	69	-	-
BTiNi-03	2373	80	16,3	3,6
BTi	1273	60	-	-
BTi	2173	62	-	-
BTi	2373	75	12,6	4,1
BNi	1273	60	-	-
BNi	2173	67	-	-
BNi	2373	95	23,7	2,9

Tabela 4.7 - Fases presentes após sinterização a 2373K para o B_4C aditivado com Ti e/ou Ni

Composição	Fases Detectadas por Difração de Raios X
BTiNi-01	B_4C - TiB_2 - TiC - grafite
BTiNi-02	B_4C - TiB_2 - grafite
BTiNi-03	B_4C - TiB_2 - grafite
BTi	B_4C TiB_2 - TiC - grafite
BNi	B_4C - Ni_4B_3 - grafite

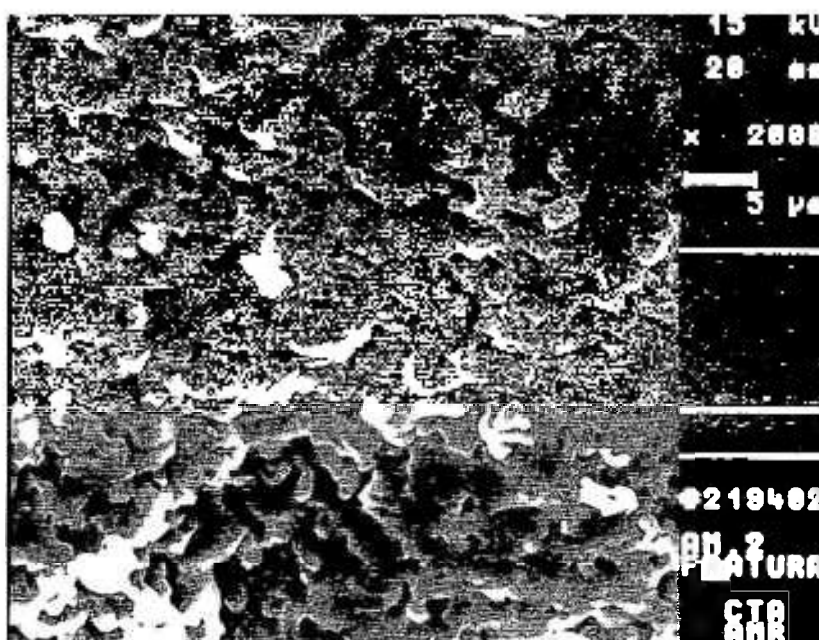


Figura 4.36. Superfície de fratura do material BTiNi-01 sinterizado a 2373K, MEV.

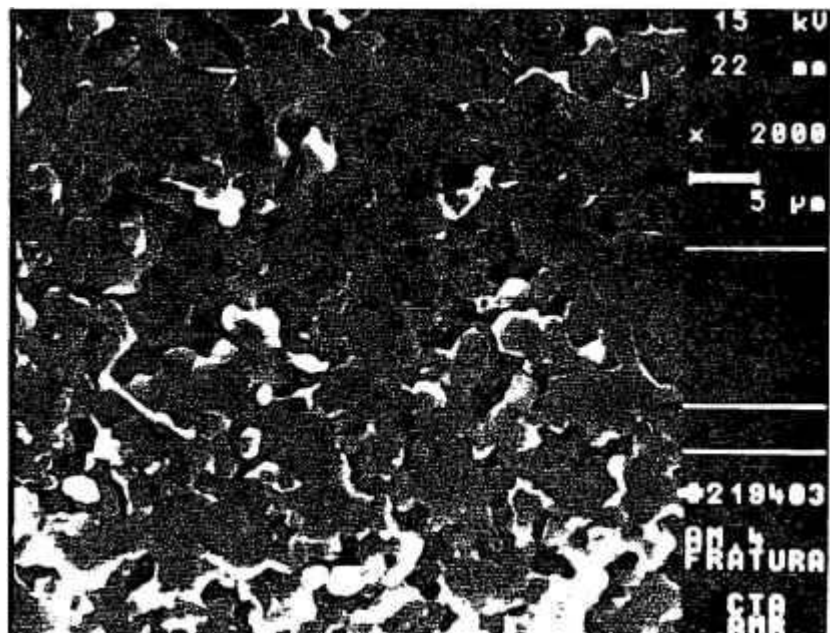


Figura 4.37. Superfície de fratura do material BTiNi-02 sinterizado a 2373K, MEV.

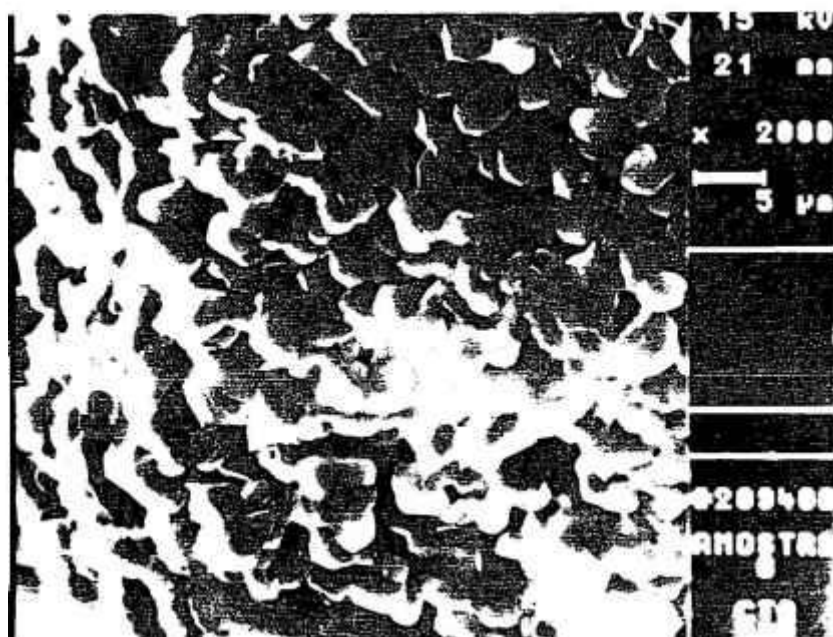


Figura 4.38. Superfície de fratura do material BTiNi-03 sinterizado a 2373K, MEV.

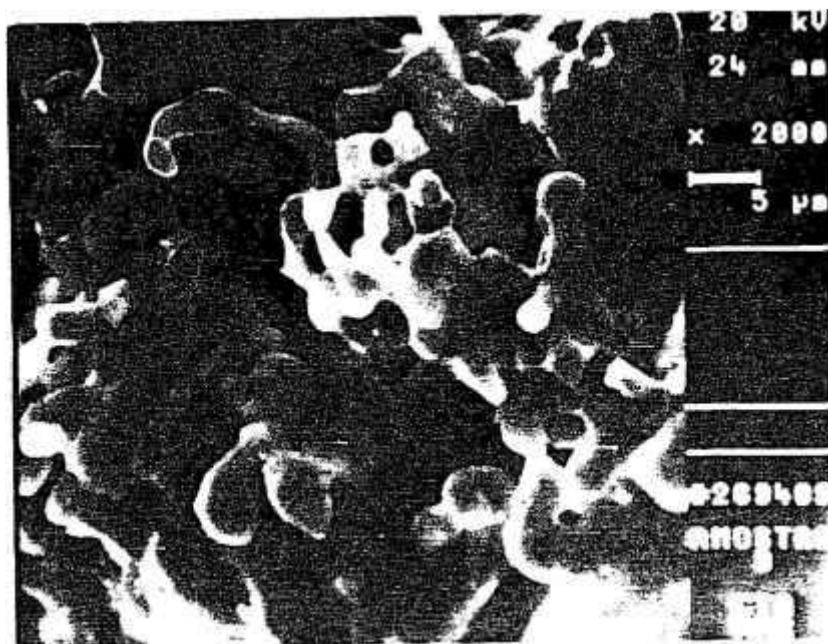
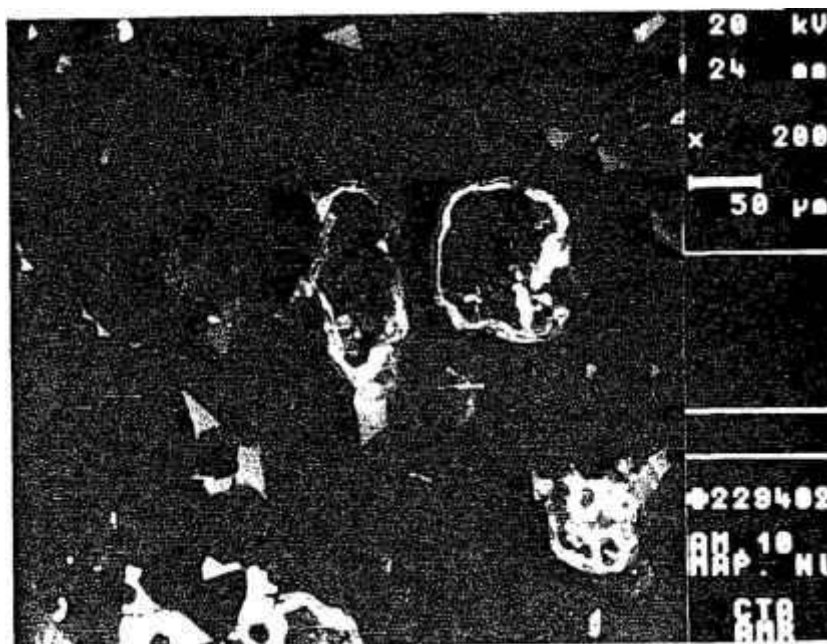


Figura 4.39. Superfície de fratura do material BTi sinterizado a 2373K, MEV.



Figura 4.40. Superfície de fratura do material BNi sinterizado a 2373K, MEV.



(A)



(B)

Figura 4.41. Análise micrográfica do material BNi sinterizado a 2373K.

(A) Imagem eletrônica de elétrons secundários, MEV.

(B) Imagem de raios X do $\text{NiK}_{\alpha 1}$

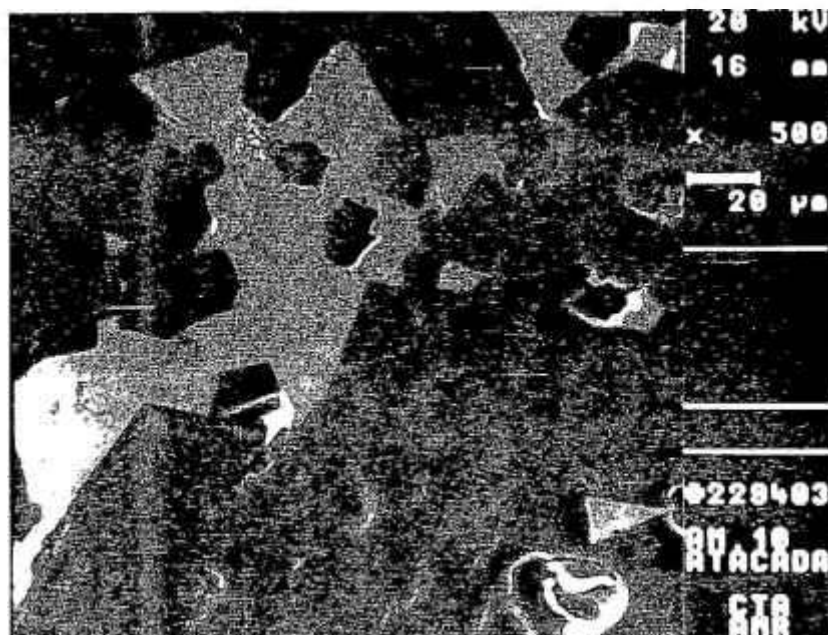


Figura 4.42. Superfície polida e atacada eletroliticamente do material BNi sinterizado a 2373K, MEV.

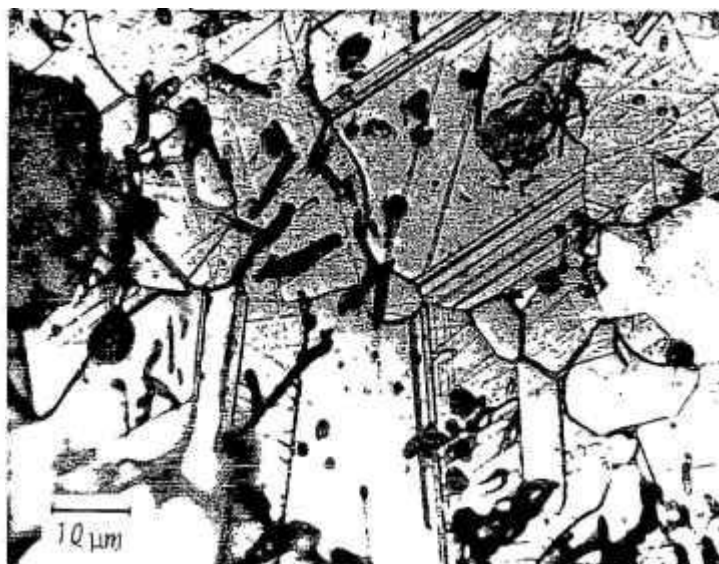


Figura 4.43. Superfície polida atacada eletroliticamente do material BNi sinterizado a 2373K. Destaque para a presença intensa de maclas de sinterização, MO.

5 - CONCLUSÕES

De acordo com os estudos realizados pode-se concluir que:

- Nas condições estudadas, o pó de B_4C F-1200, sem aditivos, apresentou baixa densificação, tanto para sinterização sem pressão como para prensagem uniaxial a quente.

- A resina fenólica Thor mod. 278 demonstrou ser efetiva como fonte de carbono e como aditivo de compactação.

- O carbono é um aditivo efetivo para promover densificação do B_4C em temperaturas até 2473K.

- O teor de adição de carbono é função do carbono livre inicial do pó de B_4C , e tem grande influência na densidade final do material.

- De acordo com a análise ceramográfica do material de composição BC-02 e sinterizado a 2473K/1h observou-se que o tamanho de grão médio é da ordem de 5 μm demonstrando que o carbono inibe os mecanismos de crescimento de grão (coalescimento), favorecendo os mecanismos de transporte de massa, contorno de grão-superfície. Por estes mecanismos, foi possível se obter até 96% de densidade teórica.

- A utilização de $C+B_2O_3$ (composição BC-03) como aditivos, diminui a temperatura de início de densificação do B_4C , sendo possível se obter até 84% da densidade teórica a 2273K.

- Os mecanismos atuantes para a composição BC-03 são os da sinterização via fase líquida. Ficou evidente a formação de uma segunda fase, provavelmente amorfa, e a formação de grandes poros devido a liberação de CO , BO e CO_2 .

- A utilização de $C+B_2O_3+Al_2O_3$ como aditivos de sinterização mostrou ser efetiva na densificação do material com a composição BC-04 sinterizado sem pressão.

- O mecanismo envolvido para a composição BC-04 inclui a formação de um líquido a partir da reação entre $B_2O_3+Al_2O_3$, a reação "in situ" formando o B_4C e formação da fase $Al_{18}B_4O_{33}$.

- Na prensagem a quente do material com composição BC-04 não foi possível se atingir altas densidades em baixas temperaturas.

- A temperatura e a pressão tem grande influência no processo de prensagem a quente do B_4C aditivado com $C + Al_2O_3 + B_2O_3$. A explicação para os dois casos está relacionada a quantidade e viscosidade da fase líquida formada.

- Os mecanismos de densificação atuantes durante a prensagem a quente do material de composição BC-04 são:

- i)rearranjo de partículas e fratura de aglomerados provocados pelo aumento da pressão;

- ii)reações de interface que promovem a densificação através de fluência por difusão;

- iii)eliminação da porosidade fechada por difusão volumétrica

- A presença do B_2O_3 favorece a formação de fase amorfa e da fase $Al_{18}B_4O_{33}$.

- O Ti não é um aditivo de sinterização que promova grande densificação para temperaturas até 2373K.

- O Ni é um aditivo de sinterização efetivo para o B_4C , sendo possível obter até 95% da densidade teórica a 2373K.

- Os valores de microdureza 22,0 GPa para a composição BC-01; 21,0 GPa para a composição BC-03; 18,2 GPa para a composição BTiNi-02 e 23,7 GPa para a composição BNi revelou que além de agilizar a densificação, proporcionaram materiais de alta dureza.

- Os valores de microdureza do material prensado a quente, demonstram ser possível obter B_4C de elevada dureza.

- Os valores de K_{IC} foram comparáveis aos da literatura para esta classe de materiais.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. THÉVENOT, F. and BROUCHACOURT, M.; Le carbure de bore: matériau industriel performant, 1 ere partie: Le point des connaissances physico-chimiques, Ind Céramique, 732 (1979) 655-61
2. RIGDWAY, R.R., Boron Carbide - A new crystalline abrasive and wear-resisting product, Trans. Am. Electrochem Soc., 66(1934) 117-33
3. BOUCHACOURT, M and THEVENOT, F. Etudes sur le carbure de bore, III Domaine d'existence de la phase carbure de bore; J. Less Common Met., 59 (1978) 139-52
4. ELLIOT, R.P., The boron carbon system; Contract No. AT (11-1), 578, Project Agreement No 4, Armor Res. Found, Resp. ARF 220012 (Final Tech. Rep.), 7 June 1961. citado na ref. 1
5. KIFFER, R., GUGEL, E., LEIMER, G. and ETTMAYER, P.; Untersuchungen zum System Bor - Kohlenstoff Ber. DKG, 48 (1971) 385-9 - citado na ref. 1
6. BOUCHACOURT, M. and THÉVENOT, F., The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase.; J. Less Common Met. 67 (1978) 327-31

7. BOUCHACOURT, M. and THÉVENOT, F., Analytical investigations in the B-C system., J.Less Common Met. 82 (1981) 219-26
8. CLARK, H.K. and HOARD, J.L., The crystal structure of boron carbide., J.Am. Chem. Soc. 65(1943) 2115-19
9. SILVER, A.H. and BRAY, P.J., Nuclear magnetic resonance of boron carbide, J.Chem, Phys, 31(1959) 247-53
10. CASTRO, A.R.M.; Estudo e otimização do processo de obtenção de carbeto de boro por redução carbotérmica. Dissertação de Mestrado - IPEN/CNEN (1989)
11. THÉVENOT, F., Boron Carbide - A comprehensive review. State of the Art. J. of the European Cerm. Soc. 6(1990) 205-225
12. MATJE, P. and SCHWETZ, K.A., Surface oxygen pick up in submicron SiC and B₄C sintering powders at room temperature. In 2nd. Intern. conf. on Ceramic Powd. Process. Sci, Berchtesgaden, FRG, October 1988, ed. H.Hausner, G.L. Messing & S.Hirano Deut. Keran. Gesell, Koln, 1989, pp 377-84 - citado na ref. 11
13. GOGOTSI, G.A., GROUSHEVSKY, Y.L. DASHEVASKAYA, O.B., GOGOTSI Y.G. and LAURENKO, V.A., Complex investigation of hot-pressed boron carbide, J.Less Common Met. 177(1986) 225-30

14. MURGATROYD, R.A. and KELLY, B.T., Technology and assessment of neutron absorbing materials Atomic Energy, Rev. 15(1977) 1-74
15. TSAGAREISHVILI, G.V., Thermal expansion of boron and boron carbide, J.Less Common Met. 117(1986) 159-51
16. DUNEGAN, H.C., Notes on hardness measurements of polycrystalline materials, In mechanical properties of engineering ceramics, ed. W.Wurt Kriegel and Hayne Palmour III, Interscience Publishers, New York, 1961, pp 521-537
17. NIIHARA, K., NAKAHIRA, A. and HIRAI, T., The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide, J.Am. Cerm. Soc., 67 (1984) C13-C14
18. BOUGION, M., THÉVENOT, F., DUBOIS, J. and FANTOZZI, G., Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore, J.Less Common. Met. 114(1985) 257-71
19. TKACHENGO, Y.G., YUCHENKO, D.Z. & YULYGIN, V.K., Some features of the deformation and fracture of carbides, borides and nitrides under friction in the temperature range 20-1400 °C, J.Less Common. Met. 117(1986) 271-5

20. THÉVENOT, F., Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbides two-phase materials and their properties, J.Nucl. Mater., 152(1988) 154-62
21. SCHWETZ, K.A. and GRELLNER, W., The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide, J.Less Common. Met. 82(1981) 37-47
22. De WITH, G., High-temperature fracture of boron carbide: experiments and simple theoretical models, J.Mater. Sci. 19(1984) 457-66
23. CHAMPAGNE, B. and ANGERS, R., Mechanical properties of hot-pressed B-B₄C material J.Am. Ceram. Soc. 62(1979) 149-153
24. GOGOTSI, G.A., GOGOTSI, Y.G. and OSTROVOJ, D.Y., Mechanical behavior of hot-pressed boron carbide in various atmospheres, J.Mater. Sci. Lett. 7(1988) 814-16
25. HOLLENBERG, G.W., Thermally induced stresses and fractures in boron carbides pellets, Ceram. Bull. 59(1980) 538-41, 548
26. THÉVENOT, F., Quelques applications actuelles des borures, Silicate Industriels, 51(1986) 17-22

27. BEAVY, M. THÉVENOT, F., Le carbure de bore: matériau industriel performant, 2a. partie: Applications industrielles du carbure de bore, Ind. Cerámique, 734(1979)811-814
28. WILKINS, M.L., Use of boron compounds in lightweight armor, In boron and refractory borides, ed. V.I. Matkouich Springer Verlag, Berlin, 1977, 633-48
29. XAVIER, C., Da COSTA, C.R.C., Estudo do comportamento mecânico de placas de alumina sob impacto balístico, Cerâmica 30(175) 1984, 161-168
30. HUNOLD, K., Boron carbide/graphite thermocouple for high temperatures, Chem. Tech., 14(1985) 82-4
31. HUNOLD, K., A thermocouple for high temperatures, Adv. Mater. Process., 9(1986) 4-5
32. SCHARR, K., MUENZEL, H., Release of tritium from boro carbide irradiated with reactor neutrons, J.of Nucl. Mater., 170[3], 253-260 (1990)
33. HOFMAN, P., MARKIEWICZ, M.E., SPINO, J.L., Reaction behavior of B₄C absorber material with stainless steel zircaloy in severe light water reactor accidents, Nuclear Technology, 90[2], 226-244 (1990)

34. HAUSNER, H.H., Discussion on the definition of the term "sintering", In Material Science Monographs, vol.4, ed Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1979, pp 3-7
35. VIEIRA, J.M., Introdução aos modelos de sinterização, Publicação interna da Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 1982
36. HAUSNER, H.H, Definition of "sintering" in powder metallurgy, Planseeberichte fur P/M, 11(1963), 59-69 citada na ref. 34
37. VAN VLACK, L.H., Principios de ciência e Tecnologia dos Materiais, trad. Edson Monteiro, ed. Campus, Rio de Janeiro, (1982), pp. 548
38. BROPHY, J.M. and ROSE, R.M., WULFF, J., The structure and properties of materials, Vol. 2, ed. John Wiley & Sons, new York, 1966
39. SILVA, R.R.F., Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-CeO}_2\text{-AlN}$, Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 1992
40. Varela, J.A, and Longo, E., Princípios de sinterização em estado sólido - parte I, Modelos teóricos. Cerâmica, 30(172) 1984, 95-102

41. KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. and UHLMANN, D.R., Introduction to ceramics, ed, John Wiley & Sons, New York (1976)
42. REED, J.S, Introduction to principles of ceramics processing, ed. John Wiley & Sons, New York, 1988, pp 440
43. KUZYNISKY, G.C., Measurement of self-diffusion of silver without radioactive tracers., J. Appl,Phys., 21, 632-35(1950)
44. CLARK, P.W. and WHITE, J., Some aspects of sintering, Trans. Brit. Ceram. Soc., 49[7], 305-33 (1950)
45. FRENKEL, J., Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tensions, J.Appl. Phys., 9[5], 385-91(1945) citado na ref. 40
46. COBLE, R.L., Initial sintering of alumina and hematite, J.Am. Ceram. Soc., 41[2], 55-62 (1958)
47. COBLE, R.L., Sintering crystalline solids I- intermediate and final stage diffusion models, J.Appl.Phys, 32, 787-793(1961)
48. KINGERY,W.D. and BERG, M., Study of the initial stages of sintering solid by viscous flow, evaporation-condensation, and self diffusion, J.Appl. Phys., 26[10],1205-12(1955)

49. JOHNSON, D.L. and CUTLER, I.B., Diffusion sintering I, - initial stage sintering models and their application to shrinkage of powder compacts, J.Am. Ceram. Soc., 46[11], 541-45(1963)
50. WONG, B. and PASK, J.A., Models for kinetics of solid sintering, J.Am. Ceram. Soc. 62[3-4]138-41(1979)
51. GERMAN, R.M. and MUNIR, Z.A., Surface area reduction during isothermal sintering, J.Am.Ceram.Soc. 59[9-10], 379-83(1976)
52. KINGERY, W.D., Densification during sintering in the presence of a liquid phase I Theory, J.Appl.Phys, 30[3], 301-306(1959)
53. KINGERY, W.D. and NARASIMBAN, M.D., Densification during sintering in the presence of a liquid phase II, experimental, J.Appl.Phys., 30[3]307-310(1959)
54. SAHN, J.W. and HEADY, R.B., Analysis of capillary forces in liquid-phase sintering of jagged particles, J.Am.Ceram.Soc., 53[7] 406-409(1970)
55. SHAW, T.M., Liquid redistribution during liquid-phase sintering, J.Am.Ceram.Soc., 69[1]27-34(1986)

56. BROOK, R.J., Additives and the sintering of ceramics, in high tech ceramics, ed. P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1987, pp.757-761
57. URBAIN, G., CARBIER, F., DELLELTER, M. and ANSAR M.R., Trans. J.Br Ceram,Soc., 80 139-41(1981)
58. HASEGAWA, Y.T.,HIROTA, K., OKAMURA, F.P. E TANAKA, H. Fundamentos do processamento de cerâmicos covalentes, Inf. INT 20(1988) 28-41
59. COURTNEY, T.H., Microstrutural evolution during liquid phase sintering, Met. Trans. 8A[5](1977) 679-689
60. WHEILDON, W.M. and KING, A.G., Hot-pressing - New technology for improved material, Ceramic Industry 88(1967) 56
61. SHIMOHIRA, T., TAGAI, H., KIMURA, Sh. and YASUDA, E. Grain growth during hot-pressing, Phys Sintering, 5[2](1973) 331-39
62. BRODHAG, C., BOUCHACOURT, M. and THÉVENOT, F., La cinétique de la compression à chaud de céramique spéciales, Silicates Industriels [4-5](1981) 91-101
63. BROOK, R.J., GILBERT, E., HIND, D. and VIEIRA, J., Hot-pressing dilatometry in the study of sintering mechanisms, Mater. Sci.Manogr. 14(1982)585-590

64. VIEIRA, J.M. and BROOK, R.J., Kinetics of hot-pressing: the semilogarithmic law, J.Am.Ceram.Soc., 67(1984) 245-249
65. DI RUPO, E., ANSEAU, M.R. and BROOK, R.J., Particle rearrangement kinetics, J.Am.Ceram.Soc. 62(1979)531-532
66. BOWN, L.J., CARRUTHERS, T.G. and BROOK, R.J., Hot pressing of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Li_2O as additives, J.Am.Ceram.Soc., 61(1978)335-39
67. LARKER, H.T., HERMASSON, L. and ADEERBORN, J., Hot isostatic pressing and its applicability to silicon carbide and boron carbide, In High Tech.Ceramics, ed. by P.Vicenzini Elsevier Science Publishers, B.V., Amsterdam (1987)
68. ANGERS, R. and BEAVVY, M., Hot pressing of boron carbide, Ceram. Int., 10(1984)49-55
69. CHAMPAGNE, B. and ANGERS, R., Mechanical properties of hot-pressed B-B₄C material, J.Am.Ceram.Soc. 62(1979)149-53
70. BOUCHACOURT, M., BRODHAY, C. and THÉVENOT, F., The hot pressing of boron and boron rich compounds: B₆O, B_{10,5}C-B₄C, Sci.Ceram., 11(1981)231-6

71. BRODHAG, C., BOUCHACOURT, M. and THÉVENOT, F., Comparison of the hot pressing kinetics of boron, boron suboxide B_6O and boron carbides, Mater.Sci.Monogr., 16(1983)881-90
72. TELLE, R. and PETZON, G., Mechanisms in the liquid-phase sintering of boron carbide with silicon base melts, Mater.Sci.Monogr., 38A(1987)961-73
73. LEE, C.H. and KIN, C.H., Pressureless sintering and related reaction phenomena of Al_2O_3 -doped B_4C , J.Mater.Sci, 27 (1992) 6335-6340
74. JUN, C.H. and KIN, C.H., Sintering and characterization of Al_2O_3 - B_4C composites, J.Mater.Sci, 26 (1991) 5037-5040
75. VASILOS, T. and DUTTA, S.K., Low temperature hot-pressing of boron carbide and its properties, Am.Ceram.Soc.Bull., 53(1973) 453-54
76. STIBBS, D., BROWN, C. and THOMPSON, R., U.S. Patent, 3, 748, 571(1973)
77. LANGE, R.G. and MUNIR, Z.A., Sintering of pure and doped boron carbide, Mater.Sci.Res., Vol. 13, Ed. by G.C.Kuczinski, Plenum Press, N.Y., 1980

78. PROCHAZKA, S., DOLE, S.L. and HEJNA, C.I., Abnormal grain growth and microcracking in boron carbide, J.Am.Ceram.Soc., 68(1985) C-235-6

79. WEAVER, C.Q., Sintering high density boron carbide, U.S. Pat. 4,320,204,(1982)

80. SCHWETZ, K. and VOGT, G., Process for the production of dense sintered articles of polycrystalline boron carbide, U.S. Pat., 4, 195, 066, (1980)

81. SUZUKI, H., HASSE, T. and MARUYAMA, T., Effect of carbon on sintering of boron carbide, Yogyo Kyokai Shi, 87(1979)430-33

82. HENNEY, J.W. and JONES, J.W.S., Sintered of boron carbide containing free carbon, Brit.Pat., 2,014,193,(1978)

83. DOLE, S.L., and PROCHAZKA, S., Densification and microstructure development in boron carbide, Ceramic Eng.Sci,Proc. 6[7-8](1985)1151-60

84. KANNO, Y., KAWASO, K. and NAKANO, K., Additive effect on sintering of boron carbide, J.Ceram.Soc.Jap., 95(1987)1137-40

85. BOUGOIN, M. and THÉVENOT, F., Pressureless sintering of boron carbide with an addition of polycarbosilane, J.Mater., Sci, 22(1987)109-14

86. BOUGOIN, M., Fritage sans charge du carbure de bore et de composites carbure de bore-carbure de silicium, Propriétés mécaniques, Thesis, Ecole des Mines de Saint Etienne, France, 1985. citada na ref. 11

87. LORCHER, R., STRECKER, K., RIEDEL, R., TELLE, R. and PETZOW, G., Microstructure and oxidation behavior of boron carbide based ceramics doped with polysilane derived silicon carbide. A ser publicado.

88. DUBOIS, J., FANTOZZI, G., BOUGOIN, M. et THÉVENOT, F., Microstructure et propriétés mécaniques de matériaux ceramiques, de type B_xC/SiC , frittés sans charge, Journal de Physique 47[2](1986)C1-751-55

89. ROVER, C.F.S., SANTOS, P.R.G., e FERRANTE, M., Novo equipamento de redução e destilação a vácuo na produção de esponja de titânio. Publicação interna CTA/IPD - Divisão de Materiais, Vol. 14, nº 3 (1972)

90. ALMEIDA, N.N., e COELHO, J.G.F., A cloração dos concentrados de anatásio, Publicação interna CTA/IPD - Divisão de Materiais vol. 18, nº 4(1975)

91. RECTORYS, K., Survey of applicable mathematics, Iliffe Books, London, 1969

92. CAIRO, C.A.C., OLIVEIRA, M.C.A., MELO, F.C.L., PIORINO NETO, F., DEVEZAS, T., Metodologia para determinação de densidade de corpos cerâmicos de baixa porosidade, Anais do 31º Congr. Bras. de Cerâmica, Brasília, 1987

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados deste trabalho espera-se dar uma contribuição para o desenvolvimento da engenharia cerâmica desta área, além de subsídios para ampliação do uso de componentes cerâmicos à base de B_4C .

- Desenvolver estudo utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, tentando identificar a(s) fase(s) presente(s) no contorno de grão das várias composições.

- Produzir placas para ensaio balístico, visando utilizar os materiais desenvolvidos como blindagem do assento do piloto de helicópteros de resgate.

- Adicionar whiskers ou nanopartículas de SiC para melhorar as propriedades mecânicas, notadamente o K_{IC} , em amostras de B_4C .

- Realizar estudos utilizando dilatômetro de alta temperatura, no sentido de se determinar com precisão a taxa de densificação em função do tempo e temperatura durante o processo de sinterização sem pressão.

- Realizar estudos de prensagem a quente com o B_4C aditivado com Ti e/ou Ni.

- Estudar relação de poros e grãos com as propriedades mecânicas.