

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE $TiB_2$ , OBTIDO PELA REAÇÃO *IN SITU* DE $B_4C$ E $TiC$ , NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS A BASE DE $B_4C$

M. L. Ramos Coelho<sup>1,2</sup>, R. G. Gomide<sup>2</sup>, F. A. de Andrade<sup>2</sup>, J. C. Bressiani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – IPEN  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000 São Paulo (SP) Brasil

<sup>2</sup>Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – CTMSP  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2468 – CEP 05508-000 São Paulo (SP) Brasil  
maluraco@usp.br, gomide@ctmsp.mar.mil.br,  
fernando.andrade@ctmsp.mar.mil.br, jbressia@ipen.br

### RESUMO

*A baixa densidade aliada as propriedades mecânicas de certos materiais cerâmicos promoveu uma mudança nas linhas de pesquisa voltadas a aplicações na área da defesa. Esforços de pesquisa e desenvolvimento direcionados para obtenção de produtos sinterizados de elevada densidade relativa de  $Al_2O_3$ ,  $SiC$  e  $B_4C$ , conduziram a resultados iniciais promissores, utilizando-se diversas rotas, tanto tradicionais como inovadoras, que justificam a convergência de habilidades para a consolidação das linhas de pesquisas e a nacionalização de componentes sinterizados de  $B_4C$  com características e propriedades compatíveis com os requisitos técnicos estabelecidos para aplicação deste material como blindagem balística. A baixa densidade do carbeto de boro ( $2,52g/cm^3$ ) confere às blindagens um peso aproximadamente 30% inferior às blindagens fabricadas em alumina ( $3,96g/cm^3$ ) no produto final.*

Palavras-chave: baixa densidade, materiais cerâmicos,  $B_4C$ , blindagens

### INTRODUÇÃO

O carbeto de boro ( $B_4C$ ) é um material cerâmico com ligações químicas essencialmente covalentes<sup>(1)</sup>, obtido de forma sintética com propriedades mecânicas interessantes para diversas aplicações tecnológicas. Foi descoberto

no século XIX como subproduto de reações que envolviam boretos metálicos, e sua produção em escala industrial feita pela redução carbotérmica ou magnetotérmica do trióxido de boro em fornos de arco elétrico.

As principais aplicações são:

- Blindagens balísticas;
- Absorvedor de nêutrons em reatores nucleares;
- Material abrasivo na forma de pó para lapidação e jateamento; e
- Ferramenta de corte e componentes resistentes a abrasão.

O diboreto de titânio ( $TiB_2$ ) é um material de estrutura hexagonal também com ligações predominante covalentes onde os átomos de boro formam uma rede estando ligados na matriz do titânio, é um dos mais estáveis compostos à base de titânio-boro.

O carbeto de boro ( $B_4C$ ) tem uma baixa densidade ( $2,52g/cm^3$ ), além disso, apresenta interessantes valores de módulo de elasticidade (450 GPa), alta dureza, boa resistência a flexão com valores variando de 150 a 350 MPa dependendo do grau de sinterização e elevada velocidade sônica. Para efeito de comparação a Tabela 1 apresenta como comparação de algumas propriedades entre o  $B_4C$ ,  $Al_2O_3$  e SiC.

Em contraposição às boas propriedades mecânicas e sua alta resistência ao desgaste, o  $B_4C$  é difícil de ser sinterizado, exigindo temperaturas acima de  $2000^\circ C$ , além disso não é produzido no País e tem alto custo de importação de US\$ 87.92 à 125.80 /lb. Estes são os principais fatores que dificultam e limitam sua aplicação, se comparado aos demais materiais cerâmicos utilizados no mercado.

**Tabela 1: Propriedades de cerâmicas utilizadas em blindagens balísticas<sup>(2,3)</sup>**

<b>MATERIAL</b>	<b>DUREZA (Knoop)</b>	<b>MÓDULO DE YOUNG (GPa)</b>	<b>TENSÃO DE FLEXÃO (MPa)</b>
<b>SiC</b>	<b>2800</b>	<b>410</b>	<b>460</b>
<b><math>B_4C</math></b>	<b>2850</b>	<b>450</b>	<b>350</b>
<b><math>Al_2O_3</math></b>	<b>2260</b>	<b>370</b>	<b>275</b>

A densidade relativa do  $B_4C$  aumenta com o teor de carbono, a composição apresenta 78,26% de teor de boro em peso e 21,74% de teor

carbono em peso. Sua fusão ocorre a 2450 °C e ebulição a 3500 °C. A baixa tenacidade do material cerâmico a pode ser melhorada com a incorporação na composição laminar de grafite, nitreto de boro e óxidos cerâmicos<sup>(8)</sup>.

O carbeto de boro por apresentar uma boa inércia química não é atacado por reagentes químicos, porém oxida ao contato com o ar em temperaturas relativamente baixas. As dificuldades na etapa de sinterização são provocadas pelas fortes ligações covalentes entre os átomos, que ocasionam um baixo coeficiente de difusão e uma baixa densificação. Para se produzir componentes com alta densificação utiliza-se a técnica de prensagem a quente. O B<sub>4</sub>C pode ser densificado e sinterizado sem pressão, tornando necessário a presença de aditivos para um aumento na sinterabilidade<sup>(1,3,6)</sup>.

A distribuição de tamanhos de grãos, de poros e sua fração volumétrica influenciam significativamente as propriedades mecânicas deste material. Defeitos como microtrincas, poros, inclusões ou grãos muito grandes, decorrentes de um crescimento anormal dos grãos durante a sinterização ou a outros tratamentos térmicos, resultam em concentração de tensão<sup>(4,5,6,7,8)</sup>.

Na literatura muitas equações correlacionam a porosidade ao módulo elástico (E), para a pesquisa foi considerada a equação:

$$E = E_0 \times e^{-bV} \quad (1)$$

Onde: E<sub>0</sub> é o módulo elástico teórico, correspondente ao material densificado a 100% de sua densidade teórica, b é uma constante determinada pela taxa de Poisson, pela morfologia dos poros e pela sua distribuição e V é a fração volumétrica de poros.

Cerâmicas a base de carbeto de boro (B<sub>4</sub>C) e diboreto de titânio (TiB<sub>2</sub>) são dotadas de elevada dureza, razoável tenacidade à fratura e elevado módulo de elasticidade elementos essenciais para aplicação em blindagens balísticas de alto impacto.

O estudo baseou-se na necessidade estratégica de prover ao Ministério da Defesa com recursos tecnológicos necessários ao desenvolvimento de componentes cerâmicos de carbeto de boro (B<sub>4</sub>C) aditivado com diboreto de titânio (TiB<sub>2</sub>), dotados de elevada dureza, boa tenacidade à fratura e elevada resistência a impactos balísticos, quando alvejados por projéteis com calibre .50", visando a proteção de meios navais, aeronáuticos e aeronavais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho objetiva a otimização do processo de fabricação de componentes cerâmicos de carbeto de boro e diboreto de titânio obtido pela reação *in situ* do TiC e B<sub>4</sub>C, durante a sinterização dos componentes cerâmicos. Nestas condições são processadas novas formulações, de modo a atingir resistência balística a impactos de projéteis com calibre.50”, conforme estabelecido no diagrama de blocos da Figura 1:

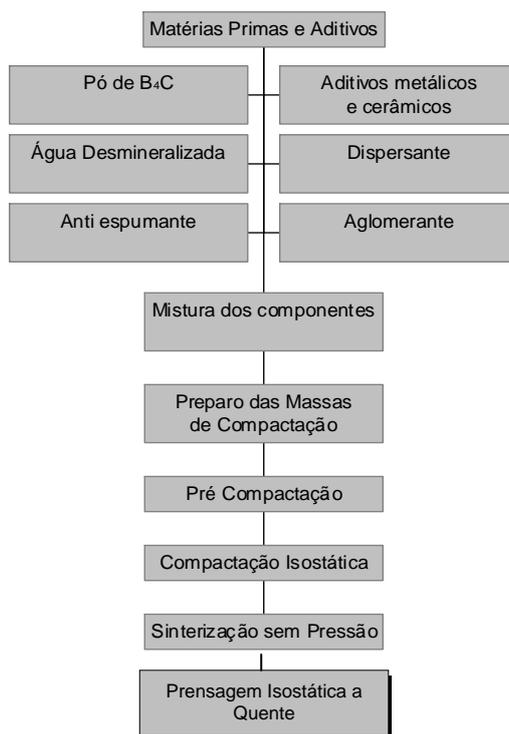


Figura 1: Fluxograma das etapas de processamento

## PROCESSAMENTO CERÂMICO

### Matérias Primas e Aditivos

Foram utilizados os pós cerâmicos de carbeto de boro (B<sub>4</sub>C) – Tetrabor F1200 da Wacker Chemie e o carbeto de titânio (TiC) da Sigma Aldrich.

### Aditivos utilizados:

Foram utilizados como aglomerante o álcool polivinílico (PVA); dispersante uma substância a base de carbonato de sódio, denominada ICAPC; como anti espumante uma substância denominada comercialmente por

ORNY 20, cuja composição básica não foi revelada; para a fase contínua utilizou-se água desmineralizada. A introdução de carbono ocorreu via resina fenólica (Sólida) - Struers / Brown e resina fenólica (Líquida) – Metal Prisma.

#### Caracterização Física e Química das Matérias Primas:

A caracterização física e química das matérias primas ocorreu pela análise de distribuição granulométrica - Técnica de espalhamento de raios laser; por determinação da área de superfície específica - Técnica BET; determinação de fases presentes - Técnica de Difractometria de raios X; determinação da morfologia das partículas - Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura; determinação do carbono total - Determinador de Carbono/Enxofre e pela determinação de impurezas gerais - Espectrometria de emissão com plasma (ICP-OES).

#### Preparo das massas de compactação:

As massas de compactação foram obtidas pelos processos distintos de secagem de barbotina por atomização (*Spray Drier*) e pelo processo manual de obtenção de massas de compactação.

#### Conformação dos corpos de prova

Os corpos de provas foram pré-compactados em uma prensa automática de laboratório, onde as massas de compactação são submetidas a um processo de compactação uniaxial de ação simples e matriz flutuante sob pressões próximas de 10 a 15 MPa e posteriormente compactadas isostaticamente a 290MPa.

#### Caracterização dos corpos de prova a verde

Durante a conformação dos corpos de provas, foram consideradas as características de densidade, resistência mecânica ao manuseio e presença de trincas e lascas como parâmetros de controle do processo. As densidades foram determinadas pelo método geométrico utilizando-se instrumentos metrológicos e uma balança analítica, a resistência ao manuseio foi avaliada pela manipulação dos corpos de provas escolhidos aleatoriamente durante o

processo de compactação. A integridade física dos corpos de provas foi avaliada visualmente.

#### Sinterização dos corpos de prova

Os corpos de provas foram sinterizados sob atmosfera inerte, gás argônio e hélio, taxas de aquecimento de 20°C/min, resfriamento de 10 °C/min, em fornos resistivos marca Thermal Technology, ASTRO - modelo 1000-3560-FP20, zona térmica de 89 x 153 mm e SINTERMASTER – modelo 121212G-G, zona térmica de 304 x 304 x 304mm, ambos com elementos de aquecimento em grafite, temperatura máxima de operação de 2500 °C. O tempo de patamar na temperatura mínimo de 60 minutos, a incerteza na temperatura foi de 1% medida pelo pirômetro óptico. A densidade relativa foi determinada pelo método hidrostático.

#### Caracterização Química, Física e Mecânica dos corpos de prova sinterizados

A caracterização física e química ocorreu segundo procedimentos já descritos anteriormente, exceto pela caracterização mecânica por determinação da Microdureza – Vickers; determinação da tenacidade à fratura - Indentação Vickers; determinação do módulo elástico - Utiliza-se um analisador dinâmico e por determinação da resistência a flexão - Teste de flexão em quatro pontos.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Sinterização dos Corpos de Prova

Na Figura 2, como esperado os corpos de prova de carbetos de boro aditivados com o carbetos de titânio, obtiveram os maiores valores de densidade teórica na proporção em que se aumentava o percentual do aditivo no composto. Percentuais próximos de 94% da densidade teórica foram atingidos com o carbetos de boro aditivado com 20% de TiC a 2240 °C e 5% de TiC a 2265 °C, com a introdução de leito de B<sub>4</sub>C + TiC de granulometria grosseira (diâmetro médio de 1180 a 850 µm). Para uma maior avaliação e determinação do melhor compósito, foram trabalhados corpos de prova aditivados com 5% de TiC e acrescidos de percentuais de 5% de negro de fumo (sem PVA) e 5% de resina fenólica (sem PVA), onde a resina fenólica foi dissolvida em propanona

(acetona). Para o preparo de 16 Kg de massa de compactação ( $B_4C + TiC$ ) para confecção da placa balística, optou-se pela combinação com 5% de TiC com PVA, por apresentar densidade próxima a do material processado com resina fenólica, como mostrado na Figura 3 e a possibilidade do uso do atomizador o que não seria possível com resina fenólica.

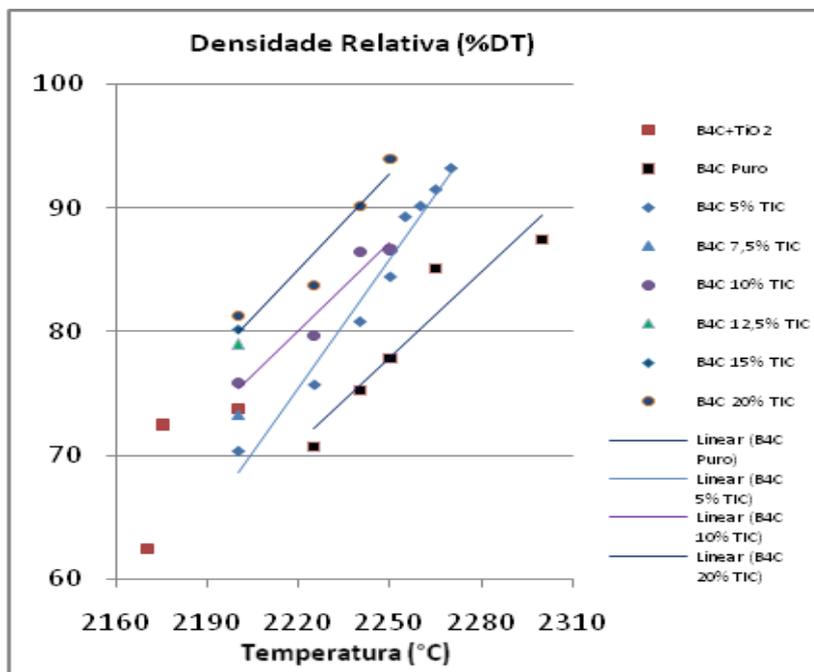


Figura 2: Densidades das barras sinterizadas com leite de  $B_4C + TiC$  aditivados com percentuais de TiC variando de 5 a 20%.

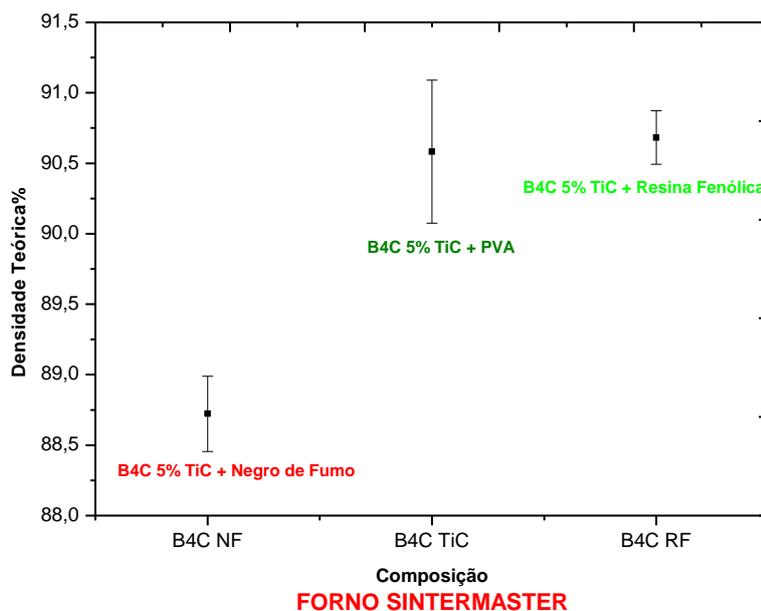


Figura 3: Densidades das barras sinterizadas de carbeto de boro aditivados com 5% de TiC e 5% de Negro de Fumo, PVA ou Resina Fenólica.

Observou-se uma variação de até 2% da densidade teórica para os valores de densidades das amostras na mesma sinterização em decorrência da variação de temperatura da zona quente dos fornos ASTRO (89 x 153 mm) e SINTERMASTER (304 x 304 x 304mm).

#### Prensagem Isostática a Quente – “HIP”

Os corpos de prova sinterizados e prensados isostaticamente a quente com densidades iniciais de 92% da densidade teórica não ultrapassaram dois por cento de aumento médio de densidade teórica. Na literatura os resultados de melhor densificação para o compósito começaram a ser obtidos à temperatura superior a 2100 °C, e o equipamento do CTMSP utilizado tem sua temperatura final limitada a 2000 °C, o que impossibilitou a obtenção de melhores resultados nos corpos de prova com densidades de 94% D.T.

#### Determinação da Tenacidade a Fratura (KIC)

Valores obtidos na literatura por meio dos métodos de indentação e barra entalhada dão variações entre 2,9 – 3,7 MPa m<sup>1/2</sup> 1,2,3,4. Nos resultados obtidos demonstrados na Tabela 2, observou-se que em percentuais maiores do aditivo no carbetto de boro os resultados foram mais eficientes.

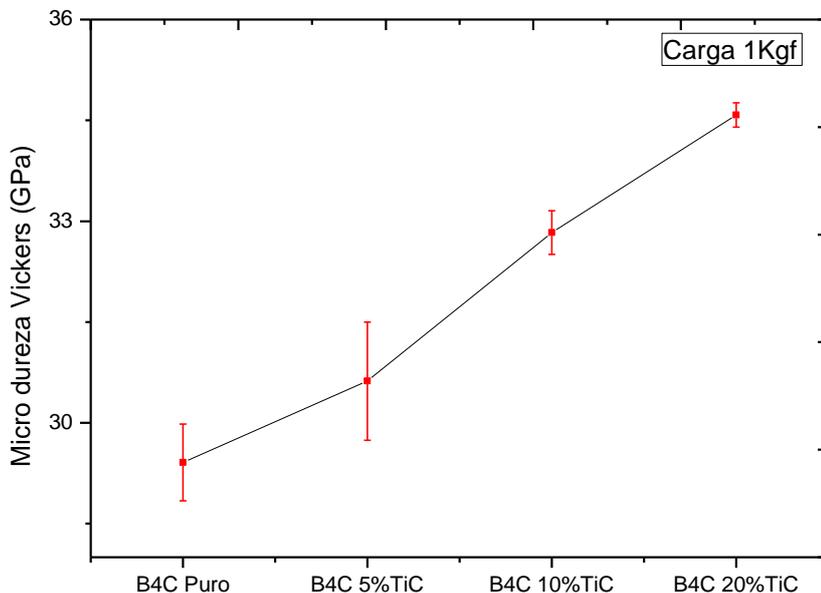
**Tabela 2: Resultado de ensaio de tenacidade a fratura**

Corpo de prova	T.Sinterização	Densidade(%DT)	Densidade	K1c (MPa.m <sup>1/2</sup> )
B <sub>4</sub> C Puro	2260°C	89	2,52 g/cm <sup>3</sup>	2,13
B <sub>4</sub> C 5% TiC	2260°C	90	2,58 g/cm <sup>3</sup>	3,03
B <sub>4</sub> C 10% TiC	2240°C	92	2,65 g/cm <sup>3</sup>	3,08
B <sub>4</sub> C 20% TiC	2240°C	94	2,79 g/cm <sup>3</sup>	3,16

#### Determinação da Dureza

Nos ensaios de determinação da microdureza Vickers em corpos de prova com percentuais de TiC variando de 5 a 20%, e carga de 1 kgf foram obtidos valores entre 30 GPa para o B<sub>4</sub>C e valores de 31 a 35 GPa para B<sub>4</sub>C aditivado com TiC, resultados compatíveis aos valores encontrados na literatura. Percebe-se, na Figura 4, uma relação direta entre o aumento do

percentual do aditivo TiC com o aumento da dureza do compósito.



**Figura 4 – Resultado de ensaios de determinação de dureza em corpos de prova de B4C puro e aditivado com TiC com carga ensaio de 1 Kgf.**

#### Determinação da Resistência a Flexão

O limite de resistência a flexão têm relação inversa ao tamanho médio dos grãos (TG) e a fração volumétrica dos poros, sendo observada a correlação:

$$\sigma \cong (TG)^{-1/2} e \quad (2)$$

$$\sigma \cong e^{-bP} \quad (3)$$

Onde: “b” é uma constante determinada pela forma de distribuição dos poros e “P” é a fração volumétrica dos poros<sup>9,10,11,12</sup>

Os resultados obtidos para os corpos de prova de carbeto de boro puro estão de acordo com os valores encontrados na literatura, tendo seu valor médio de 206,75 MPa. Para os corpos de prova aditivados com TiC, optou-se por utilizar o método estatístico de Weibull, e apenas para o percentual de aditivo de 5%TiC que é o percentual utilizado para confecção das placas balísticas. O cálculo pelo método estatístico de Weibull foi atribuído considerando que os resultados apresentaram dados muito variáveis. Para

determinação do módulo de Weibull foram usados 30 corpos de prova sendo três para cada medida, resultados próximos foram realizadas as médias aritméticas, obtendo-se 10 resultados para trabalhar o gráfico de Weibull. Obteve-se um valor para o módulo de Weibull de 5,15 para risco de ruptura de 96%, como demonstrado na Figura 5. Calcula-se a Distribuição de Weibull:

$$P = 1 - \exp [-(x/ x_0)^m] \quad (4)$$

Onde: “m” é o coeficiente (módulo) de Weibull que caracteriza a variância na resistência do material e x o fator considerado.

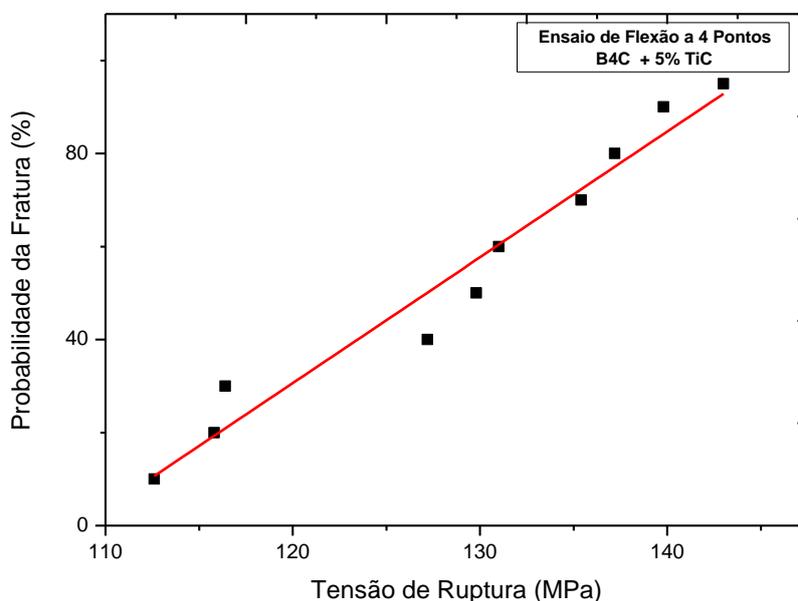
A probabilidade de falha P é calculada para “n” medições, ordenando dados do menor valor ao maior obtido, onde P é a probabilidade de ocorrer o evento sendo o valor da variável x1:

$$P = \left( \frac{i}{n + 1} \right) \quad (5)$$

Tendo a equação final o valor:

$$\ln ( \ln (1/1-P)) = m \cdot \ln \sigma_P - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (6)$$

Onde :  $\sigma_0$  tensão (resistência) média do material e R é o risco de ruptura.



**Figura 5 – Gráfico de Weibull para o ensaio de flexão onde foi obtido um valor para o módulo de Weibull de 5,15 para risco de ruptura de 96%.**

## CONCLUSÕES

Aumentando-se o percentual do carbeto de titânio (TiC) no carbeto de boro ( $B_4C$ ), têm-se uma melhora significativa na densificação do compósito. A introdução de carbono via resina fenólica também contribui para a densificação (porém fragiliza o contorno do grão pela deposição do carbono justamente nesta região).

Valores de resistência a flexão de 143 MPa obtidos não serão o limitador para o melhor resultado, pelo fato da segunda camada (aramida) que compõe a placa balística atribuir ao material justamente a resistência a flexão não conseguida pela fragilidade do compósito cerâmico. Os resultados obtidos de dureza e tenacidade a fratura em corpos de prova com percentuais do carbeto de titânio (TiC) mostraram uma maior eficiência quando comparados aos corpos de prova de  $B_4C$  puro.

## REFERÊNCIAS

1. MELO, FRANCISCO CRISTOVÃO LOURENÇO, Efeitos de aditivos na sinterização do carbeto de boro, 1994. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
2. THEVENOT F., Boron carbide - A comprehensive review - Journal of the European Ceramic Society, 1990, 6 (4), p. 205-225.
3. CLARK, H.K. and HOARD, J.L., The cristal structure of boron carbide – Journal Am.Chem. Society, 1943, 65, p. 2115.
4. ALFRED LIPP, Boron carbide production, properties, application – ESK, 14, 28, 33, 1965 e 7, 1966.
5. W. D. KINGERY, H.K. BOWEN, D.R. UHLMANN, Introduction to ceramics, 2<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, N J, EUA, 1975, p. 194-196, 381-440.
6. THEVENOT F., Sintering of boron carbide and boron carbide - silicon carbide two-phase materials and their properties – Journal of Nuclear Materials 1988, 152, p. 154-162.
7. HAYUN, S, DARIEL, M. P, FRAGE, N, ZARETSKY, E, The high-strain-rate dynamic response of boron carbide-based composites: The effect of microstructure ACTA MATERIALIA, Mar 2010, v. 58, p. 1721-1731.

8. TARIOLLE S, THEVENOT F, CHARTIER T, BESSON JL, Properties of reinforced boron carbide laminar composites, Journal of the European Ceramic Society, Nov 2005, v. 25 p. 3639-3647.
9. BOUCHACOURT, M., Etudes sur la phase carbure de bore corrélations propriétés-composition. Thèse d'état, INPG, Ecole des Mines de Saint-Etienne, France, 1982.
10. ELLIOTT, R. P., The boron carbon system, Contract N°. AT (11-1), 578, Project Agreement N° 4, Armour Res. Found, Rep. ARF 220012 (Final Tech. Rep.), 7 June, 1961.
11. SCHWETZ, K. A. & LIPP, A., Boron carbide, boron nitride, and metal borides. Ullmann's Encycl. Indust. Chem. A4, 1985, p.295-307.
12. C. K. NARULA, Ceramic Precursor Technology and its Applications. Marcel Dekker, New York, 1995.

## **STUDY OF INFLUENCE CONTENT OF TiB<sub>2</sub> BY REACTION IN SITU OF B<sub>4</sub>C AND TiC IN MECHANICAL PROPERTIES ON B<sub>4</sub>C CERAMICS**

### **ABSTRACT**

The low density of ceramic materials promoted a change in research lines in the defense field, research efforts and development directed to obtaining products of high density sintered of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC and B<sub>4</sub>C, using different routes, both traditional as innovative, led to promising initial results, which justify the convergence of skills for the consolidation of research lines and the nationalization that sintered components of B<sub>4</sub>C with characteristics and properties compatible with the technical requirements established for the ballistic application. The low density of boron carbide (2.52 g/cm<sup>3</sup>) gives in the final product a weight approximately 30% lower than armor made of alumina (3.96 g/cm<sup>3</sup>).

Keywords: Ceramic Materials, B<sub>4</sub>C, armor