

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO

Francisco Cristovão Lourenço de Melo^(*), Cosme Roberto Moreira da Silva^(*) e José Carlos Bressiani^(**).

(*) Centro Técnico Aeroespacial - Divisão de Materiais - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - São José dos Campos - SP.

(**) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Estudou-se a sinterização de carbeto de boro (B_4C) em atmosfera de argônio em diferentes condições de tempo e temperatura, utilizando-se carbono como aditivo. O carbono foi adicionado via resina fenólica que também teve a função de ligante. A compactação foi feita por prensagem isostática e a sinterização em forno de resistência de grafite nas temperaturas de $1960^{\circ}C/1h$, $2160^{\circ}C/15$ min e $1h$ e $2200^{\circ}C/1h$. Obteve-se materiais com até 97% da densidade teórica, e avaliou-se a microestrutura resultante, assim como algumas propriedades mecânicas.

SINTERING BEHAVIOR OF BORON CARBIDE

ABSTRACT

Pressureless sintering behavior of boron carbide (B_4C) in argon was studied, with change in time and temperature, using carbon as sintering aid. Carbon was added via phenolic resin, acting also as a binder. After isostatic pressing the specimens were sintered in a graphite furnace at $1960^{\circ}C/1h$, $2160^{\circ}C/15$ minutes and $1h$ and $2200^{\circ}C/1h$. The achieved density was 97% of theoretical. Some mechanical properties and microstructural aspects have been evaluated.

I - INTRODUÇÃO

O carbeto de boro (B_4C) é um material cujas ligações químicas são essencialmente covalentes, envolvendo os 4 orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Estas fortes ligações covalentes confere ao material propriedades tais como:

- Alta dureza, de 2900 - 3100 Knoop 100, a temperatura ambiente. É o terceiro material mais duro.
- Alto módulo de elasticidade, 450 GPa
- Ponto de fusão de 2450°C.

Além de módulo de ruptura à flexão de 300 a 500 MPa e densidade de 2,52 g/cm³. Uma outra importante propriedade do B_4C é a alta seção de choque para nêutrons térmicos de 600 barn (1,2,3), devido a alta concentração do isótopo de boro-10 presente, que combinado com a alta estabilidade e refrataridade o torna um material de grande importância na tecnologia nuclear.

As principais aplicações do carbeto de boro são:

- Material abrasivo, na forma de pó
- Componentes resistentes a abrasão
- Material absorvedor de nêutrons em reatores nucleares
- Blindagem contra projéteis

A utilização de B_4C ficou limitada por muitos anos e ainda o é, devido a dificuldade de sinterização em função das fortes ligações covalentes entre os átomos, ocasionando um baixo coeficiente de difusão e consequentemente baixa taxa de densificação. Para se produzir artigos de B_4C com alta densidade, tem sido utilizado prensagem à quente. Tal técnica, que consiste em se aplicar altas temperaturas e pressões sobre o material durante o processo de sinterização, tem como grande desvantagem, além dos altos custos, as limitações geométricas das peças obtidas.

Assim como ocorreu com outros materiais os pesquisadores passaram a procurar alternativas para melhorar a sinterabilidade, testando aditivos.

Stibbs e outros (4), adicionaram ao B_4C , de 5-10% Al, Mg ou TiB_2 e obtiveram densidades de até 99% da teórica, utilizando temperaturas de sinterização de 2150°C a 2250°C. Lange e Munir (5) adicionaram ao B_4C até 10% de AlF_3 , Ni, Fe ou Cu e constataram que o AlF_3 foi o melhor aditivo de sinterização.

Prochazka (6), utilizou 1% de Be_2C e obteve 94% da densidade teórica para uma temperatura de sinterização de 2200°C.

Shwetz e Grellner (2), utilizaram carbono como aditivo de sinterização e obtiveram 98% da densidade teórica, para temperatura de sinterização de 2150°C, a partir de pó com 22,0 m²/g de área específica e tamanho de partícula inferior a 1µm.

O objetivo deste trabalho é o estudo da sinterização de B_4C , utilizando-se carbono como aditivo de sinterização, adicionado via resina fenólica que tem também a função de ligante.

II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas utilizadas foram B_4C da firma HERMANN C. STARCK (F.1000/5) e como fonte de carbono, resina fenólica da firma RESANA IND. QUÍMICAS (THOR MD 278).

A resina foi dissolvida em acetona e a seguir misturada ao B_4C (numa proporção para se obter 3% de carbono), formando uma pasta, a qual sofreu um processo de secagem a 40°C sob agitação, a seguir o material foi granulado. Do material granulado foram conformados corpos de prova de forma paralelepípedica (4x5x40 mm³) por prensagem uniaxial (40 MPa de pressão). seguida de prensagem isos

tática (350 MPa pressão).

Em uma estufa efetuou-se a cura da resina em temperaturas de até 250°C. A carbonização da resina contida nos corpos de prova foi feita por meio de tratamento térmico por 96 horas entre aquecimento, patamar e resfriamento em temperaturas de até 1000°C e em atmosfera de argônio. Os corpos de prova foram sinterizados a 1960°C, 2160°C e 2200°C em forno de resistência de grafite e em atmosfera de argônio. Após a sinterização analisou-se a microestrutura do material através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) em superfície de fratura, superfície polida e superfície polida e atacada. O polimento foi feito com pasta de diamante e subsequente ataque eletrolítico com hidróxido de sódio sob tensões de 5 volts e corrente de 80 mA, variando-se o tempo até se atingir o ponto ótimo a 20 segundos.

O módulo de ruptura a flexão em 4 pontos foi medido em uma máquina de ensaios Instron 4301 com velocidade de 0,5mm/min. A distância entre os apoios superiores e inferiores foi de 9mm e 27mm, respectivamente. Antes do ensaio os corpos de prova foram retificados com rebolo de diamante de grana 400. Determinou-se também, a densidade e a dureza superficial HRA e HRC, com penetrador de diamante e cargas aplicadas de 60kg e 150kg, respectivamente.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A variação da densidade do material a verde e após a sinterização em diferentes condições são mostrados na tabela 1.

TABELA 1 - Variação da densidade do B₄C em função do processamento.

Processamento	d(g/cm ³)	% densidade teórica (*)
Prensagem isostática (350 MPa)	1,52	61
Sinterização a 1960°C/1h	1,53	61
Sinterização a 2160°C/15 min	1,61	64
Sinterização a 2160°C/1h	1,85	73
Sinterização a 2200°C/1h	2,44	97

(*) Utilizou-se com base de cálculo a densidade teórica de 2,52 g/cm³.

Nota-se que não houve densificação do material para temperaturas de sinterização até 1960°C. Quando a temperatura de sinterização foi de 2160°C observou-se a ocorrência de densificação, atingindo-se 73% da densidade teórica, para o tempo de 1h de patamar. Para a temperatura de sinterização de 2200°C obteve-se 97% da densidade teórica para um tempo de 1h. Fica portanto claro que pequenas variações de tempo e temperatura são muito importantes para a sinterização deste material.

A variação microestrutural ocorrida em função das diferentes condições de sinterização pode ser vista nas figuras de 1 a 5. No material sinterizado a 2160°C/15 min, fig. 1, nota-se claramente o início da formação de pescoço, não havendo praticamente densificação, resultado este que está de acordo com o apresentado na tabela 1. No material sinterizado a 2200°C/1h, fig. 2, nota-se

a presença de poros isolados. Esta porosidade residual está de acordo com o valor de densidade apresentado na tabela 1, mostrando que houve grande densificação do material. Este resultado comprova a eficiência do carbono como aditivo de sinterização para o B_4C , estando os resultados das densidades obtidos de acordo com a literatura.

As figuras 3, 4 e 5 mostram com mais detalhe a microestrutura resultante do tratamento de sinterização a $2200^{\circ}C/1h$. Na figura 3 observa-se que o material apresenta poros e possíveis inclusões homogeneamente distribuídos por toda a matriz. Na figura 4, após ataque pode-se observar que os grãos são muito pequenos e que não houve crescimento anormal de grão, fato comum na sinterização deste tipo de material. Na figura 5, com um aumento maior, pode-se observar melhor a microestrutura, estando o tamanho médio de grão na ordem de $6\mu m$. Outro fato importante é que o ataque eletrolítico com hidróxido de sódio se mostrou bastante efetivo para este material.

Na tabela 2 são apresentados valores de módulo de ruptura a flexão e dureza HRA, HRC do material sinterizado a $2200^{\circ}C/1h$. Observa-se que os valores de resistência a flexão estão na faixa dos valores encontrados na literatura para este tipo de material



FIGURA 1. Micrografia eletrônica de superfície de fratura do material sinterizado a $2160^{\circ}C/15\text{ min}$.



FIGURA 2. Micrografia eletrônica de superfície de fratura do material sinterizado a $2200^{\circ}C/1h$.

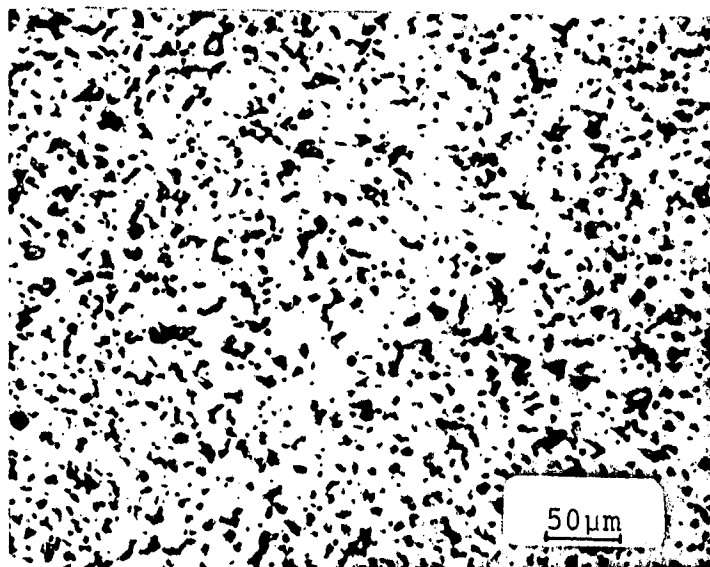


FIGURA 3. Micrografia óptica de superfície polida do B₄C sinterizado a 2200°C/1h.

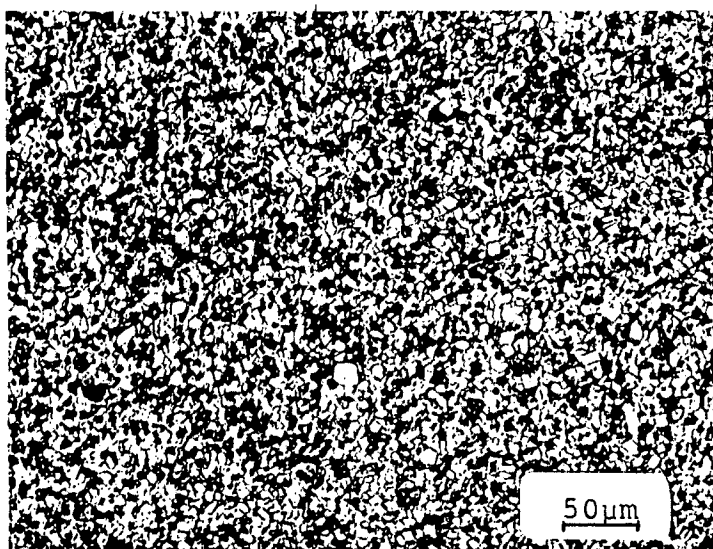


FIGURA 4. Micrografia óptica de superfície polida e atacada do B₄C sinterizada a 2200°C/1h.

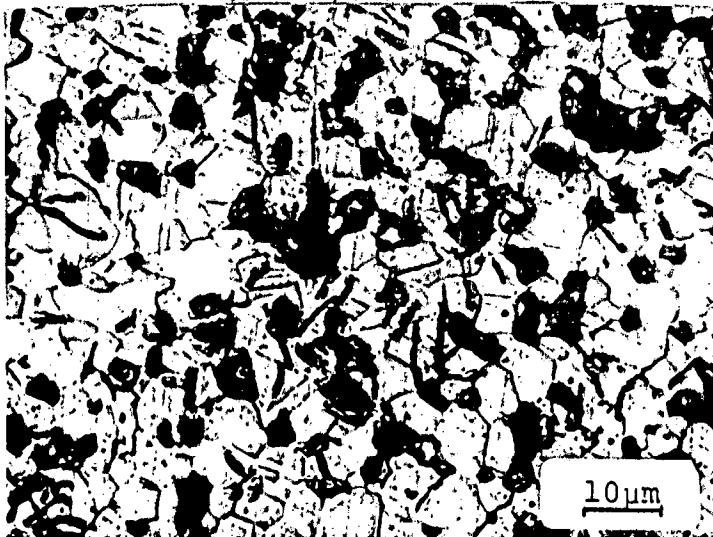


FIGURA 5. Micrografia óptica de superfície polida e atacada do B₄C sinterizada a 2200°C/1h.

TABELA 2 - Propriedades Mecânicas do B₄C.

Material	Mod. Ruptura (MPa)	Dureza (HRA)	Dureza (HRC)
B ₄ C * 2200°C/1h	325 ± 15	88	76
B ₄ C **	300 - 500	-	-
B ₄ C ***	353 ± 30	-	-

* Este trabalho

** literatura (3)

*** Literatura (2)

IV - CONCLUSÕES

A adição de carbono, via resina fenólica, mostrou ser muito eficiente em promover a densificação do B₄C. Utilizando-se 3% de carbono, via resina fenólica, foi possível a densificação do B₄C até 97% da densidade teórica sem aplicação de pressão, após 1 hora a 2200°C, e com propriedades mecânicas similares aos valores encontrados na literatura.

Na sinterização de B₄C pelo método utilizado é muito importante o controle da temperatura pois uma variação da ordem de 40°C tem muita influência na microestrutura resultante. Levando-se em conta que 5% de erro na literatura da temperatura significam mais de 100°C nessa faixa de trabalho, há de se preocupar com a utilização de dispositivos que permitiam a minimização do erro de medição da temperatura.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Lörcher, R. et all - A ser publicado.
- (2) Schwetz, K.A. and Grellner, W. - J. the Less-Common Metals, 82(1981)37-47.
- (3) Catálogo da firma ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN GMBH-ESK.
- (4) Stibbs, D. et all - U.S. Patent 3,749,571, 1973.
- (5) Lange, R.G. and Munir, Z.A. - UCRL Final Tech. Rep. 13894, 1976 (University of California).
- (6) Prochazka, S. - U.S. Patent 4,005,235, 1977.