

## EFEITO DE ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO

Francisco Cristovão Lourenço de Melo  
Cosme Roberto Moreira da Silva  
Centro Técnico Aeroespacial - IAE-AMR  
CEP-12.228-904 - São José dos Campos-S.P. - Brasil

José Carlos Bressiani  
Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares  
IPEN-CNEN/SP -CAIXA POSTAL-11049  
CEP-05.347-970-São Paulo - S.P. - Brasil.

### RESUMO

As características físicas especiais do carbeto de boro ( $B_4C$ ) conferem-lhe grandes possibilidades de aplicação em projetos de engenharia. A despeito 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 carbeto de boro produzidos por sinterização sem pressão e por prensagem a quente. Os aditivos de sinterização utilizados foram,  $C+B_2O_3+Al_2O_3$ , Ni, Ti e Ni+Ti para o estudo de sinterização sem pressão. Na prensagem a quente assistida por dilatometria foram usados  $C+B_2O_3+Al_2O_3$ . 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 carbeto 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

#### 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 ,  $C+B_2O_3+Al_2O_3$ , Ni and/or Ti. Dilatometry was used to assist hot-pressing and ,  $C+B_2O_3+Al_2O_3$  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.

#### INTRODUÇÃO

O carbeto de boro ( $B_4C$ ) é um material cujas ligações químicas são essencialmente covalentes(1). 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/cm<sup>3</sup>)

• Resistência à flexão de 300 a 500 MPa

As principais aplicações tecnológicas do B<sub>4</sub>C 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, devido sua baixa densidade e alto módulo elástico.

A utilização de componentes de B<sub>4</sub>C 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<sub>4</sub>C 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<sub>4</sub>C também pode ser densificado por sinterização sem pressão. Neste caso torna-se necessária presença de aditivos no sentido de melhorar a sinterabilidade do B<sub>4</sub>C (2-12).

Neste trabalho estudou-se a influência de aditivos na densificação do B<sub>4</sub>C pelo processo de sinterização sem pressão e por prensagem a quente. Os aditivos utilizados foram C, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni e Ti.

Para caracterizar os materiais produzidos utilizou-se medidas de densidade, difração de raios X, e foram analisadas as propriedades mecânicas de microdureza (HV), tenacidade a fratura (K<sub>IC</sub>) e módulo de ruptura a flexão ( $\sigma_{rup}$ ).

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste trabalho, utilizaram-se 6 insumos básicos, como matérias primas, para as diversas composições estudadas.

• pó de carbetto de boro F-1200 da HCST (Hermann C. Starck Berlin GmbH & Co).

• resina fenólica como fonte de carbono

• alumina BACO (G450) da Union Carbide Co.

• pó de Ni da Fisher-Scientific Company, P.A.

• pó de Ti produzido na Divisão de Materiais do IAE/CTA, obtido a partir da esponja de Ti produzida pelo processo Kroll.

Na Tabela-1 pode-se visualizar as composições estudadas.

Para a preparação dos corpos de prova seguiu-se o seguinte processo:

### **i) No estudo de sinterização sem pressão**

• Mistura dos insumos conforme a composição

• Compactação uniaxial em moldes metálicos sob pressão de 40 MPa.

• Prensagem isostática a 300 MPa.

• Cura da resina em estufa a 473K e carbonização em forno tubular a 1273K em atmosfera de argônio purificado, para a composição BCAl.

• Sinterização em forno tubular em atmosfera de atmosfera de argônio purificado.

Foram utilizadas temperaturas que variaram de 1973 a 2473K, de acordo com a composição estudada.

Tabela-1. Composições estudadas.

COMPOSIÇÃO	INSUMOS					
	B <sub>4</sub> C (%)	C (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Ti (%)	Ni (%)
BCAl	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

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

## ii) No estudo de prensagem a quente:

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-1, e a composição BCAl. A pressão de compactação utilizada variou de 20 a 30 MPa e a temperatura de prensagem de 2073 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 automaticamente em 30K/min. Em todos os ensaios a pressão foi aplicada a 1573K ficando constante até o final do processo.

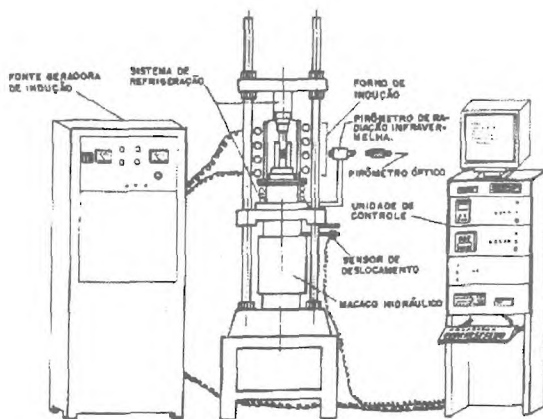


Figura-1. Croqui simplificado do equipamento de prensagem uniaxial a quente.

Para caracterização dos materiais desenvolvidos a medida da densidade relativa  $\rho$ , foi determinada pelo método de Arquimedes, já a determinação da densidade real foi utilizado picnometria segundo a norma ASTM (13). 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. As propriedades mecânicas estudadas foram a microdureza Vickers e, para algumas amostras o fator de intensidade de tensão crítica,  $K_{IC}$ . 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.

## RESULTADOS

### i) Sinterização sem pressão

### • Composição BICAL

Na Composição BICAL 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. Na Tabela-2 pode-se observar a variação de densidade, microdureza e  $K_{IC}$  em função das condições de sinterização, notando-se que:

- 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 obteve-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  $B_4C$ . Os valores de  $K_{IC}$  comprovam a baixa tenacidade a fratura destes materiais.

- 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-2. Variação da densidade, microdureza e  $K_{IC}$  em função das condições de sinterização

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	$\rho/\rho_t(\%)$	HV(GPa)	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )
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	-	-

### • Composições aditivadas com Ni e/ou Ti.

Nesta etapa avaliou-se a influência da adição de Ni e/ou Ti na sinterização do  $B_4C$ . Na Tabela-3 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 pode-se observar que:

- O níquel é um aditivo mais eficiente que o titânio nas condições estudadas.

- Os valores de microdureza foram proporcionais à densidade relativa e nas composições ricas em Ni os resultados obtidos são bastante elevados, 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.

Na Tabela-4 estão listadas as fases formadas durante o processo de sinterização nas várias composições.

### ii) Prensagem a quente

Os resultados podem ser vistos na Tabela-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:

Tabela-3. 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)	$\rho/pt(\%)$	HV(GPa)	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )
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. 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

Tabela-5. Densidade relativa e propriedades mecânicas dos materiais prensados a quente

MATERIAL	$\rho/pt(\%)$	HV(GPa)	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )
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

## CONCLUSÕES

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

- A utilização de  $C+B_2O_3+Al_2O_3$  como aditivos de sinterização mostrou ser efetiva na densificação do material com a composição BCAl sinterizado sem pressão. O mecanismo envolvido 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  $Al_18B_4O_{33}$ .
- O Ti é um aditivo de sinterização que não promove 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 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 cerâmicas a base de carbeto de boro com elevada dureza em temperaturas relativamente baixas.

## REFERÊNCIAS

1. THÉVENOT, F., Boron Carbide-A Comprehensive Review. J. Euro. Ceram. Society, 6 (1990) 205-225.
2. TELLE, R. and PETZOW, G., Mechanisms in the Liquid-Phase Sintering of Boron Carbide with Silicon Based Melts. Mater. Sci. Monogr. 38A (1987) 96173.
3. VASILOS, T. and DUTTA, S.K., Low Temperature Hot-Pressing of Boron Carbide and its Properties. Am. Ceram. Soc. Bull., 53 (1973) 453-454.
4. STIBBS, D.; BROWN, C. and THOMPSON, R., U.S. Patent 3, 749, 571, 1973.
5. 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, NY., 1980.
6. SCHWETZ, K. 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.
7. MELO, F.C.L., Efeito de Aditivos na Sinterização de Carbeto de Boro. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil 1994.
8. DOLE, S.L. and PROCHAZSKA, S., Densification and Microstructure Development in Boron Carbide. Ceram. Eng. Sci. Proc., 6(1985) 1151-60.
9. BOUGOIN, M.; THÉVENOT, F.M; DUBOIS, J. and FANTOZZI, G., Synthèse et Caractérisation de Céramiques Denses en Carbure de Boro. J. Less Common. Met., 114 (1985) 257-71.
10. PROCHAZSKA, 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.
11. BOUGOIN, M. and THÉVENOT, F., Pressureless Sintering of Boron Carbide with and Addition of Polycarbosilane J. Mater. Sci., 22 (1987) 109-14.
12. BROOK, R.J.; GILBERT, E.; HIND, D. and VIEIRA, J., Hot Pressing Dilatometry in the Study of Sintering Mechanisms. Mater. Sci Monogr., 14 (1982) 585-590.
13. Norma ASTM - C 329-75 (1981).