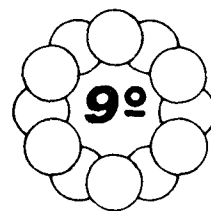




ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO COM ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

Francisco Cristovão Lourenço de Melo e
Cosme Roberto Moreira da Silva - CTA/IAE - SJCampos-SP
José Carlos Bressiani - IPEN/CNEN/SP



cbecimat

Neste trabalho foi estudado a adição de B_2O_3 e carbono como aditivo de sinterização para o B_4C . O material foi preparado utilizando-se resina fenólica como aglomerante e fonte de carbono e ácido bórico como fonte de B_2O_3 . Após mistura e prensagem o material foi tratado a $1200^\circ C$ em atmosfera de argônio para carbonização da resina. A seguir sinterizou-se os corpos-de-prova a $1700^\circ C$, $1950^\circ C$, $1980^\circ C$, $2000^\circ C$ e $2120^\circ C$ em forno de resistência de grafite em atmosfera de argônio. Após a sinterização o material foi caracterizado utilizando-se difração de raio-x, microscopia eletrônica de varredura e medidas de densidade.

INTRODUÇÃO

Sinterização é um processo termicamente ativado, que consiste na consolidação, densificação, recristalização e ligação, obtidas 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 [1,2].

O carbetto de boro (B_4C) é um material cujas ligações são essencialmente covalentes. Em função destas fortes ligações covalentes entre os átomos a sua sinterização é dificultada devido ao baixo coeficiente de difusão atômica, tendo como consequência uma baixa densificação do material [3].

Assim como ocorreu com outros materiais, esforços foram e estão sendo feitos, no sentido de se buscar aditivos de sinterização para melhorar a sinterabilidade de B_4C [3 a 9].

Teoricamente, dependendo do material e do aditivo de sinterização, dois tipos de estruturas podem ser formadas: solução sólida ou outras (s) fase (s). Se a solução for formada, a velocidade de sinterização pode ser aumentada pelo acréscimo do gradiente de potencial químico e aumento do número de defeitos no cristal. Por outro lado, se for formada uma segunda fase e esta apresentar um menor ponto de fusão, pode levar a formação de uma fase líquida, que ocasionará um aumento da velocidade de densificação [2].

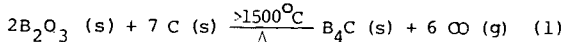
De todos os aditivos estudados, até hoje, o que melhor resultados apresentou foi o carbono, sendo possível obter até 98% da densidade teórica, para uma temperatura de sinterização de $2150^\circ C$ [3].

Atualmente os maiores esforços se concentram no sentido de minimização do efeito do carbono livre presente na microestrutura do material sinterizado, uma vez que este carbono, além de fragilizar o material, pois se posiciona nos contornos de grão, restringe também sua utilização na área nuclear, pois quando do acima de certo teor acaba migrando para o metal encamisante.

Dentro desta linha pode-se destacar dois trabalhos [8,9] que mostraram a reação deste carbono livre com silanos, formando carbetto de silício.

Neste trabalho serão mostrados os primeiros

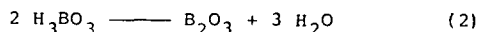
resultados da adição de carbono e B_2O_3 como aditivos de sinterização do B_4C , onde se espera diminuir a temperatura de sinterização, aumentar a densificação e minimizar o carbono livre segundo a reação:



MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas foram B_4C da firma HERMAN C. STARCK (F.1000/5), ácido bórico P.A. e como fonte de carbono uma resina fenólica. A resina foi dissolvida em acetona e a seguir misturada ao B_4C e ao ácido bórico, formando uma pasta, a qual sofreu um processo de secagem a $40^\circ C$ sob agitação, a seguir o material foi granulado. Do material granulado foram conformados corpos-de-prova de forma paralelepípedica ($4 \times 5 \times 40mm$) por prensagem uniaxial com 70 MPa de pressão.

Em uma estufa efetuou-se a cura de resina em temperaturas de até $250^\circ C$. A carbonização da resina e reação do ácido bórico, foram feitos num ciclo de 24 horas até $1200^\circ C$.



O tratamento de carbonização foi feito em atmosfera de argônio. Os corpos-de-prova foram sinterizados a 1700 , 1950 , 1980 , 2000 e $2120^\circ C$ em um forno com resistência de grafite atmosfera de argônio. Após a sinterização analisou-se a microestrutura do material através de MEV em superfície de fratura, e determinou-se as fases formadas por difração de raio-x e também determinou-se a densidade dos materiais obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 pode-se observar a variação da densidade de um material onde não foi adicionado B_2O_3 comparado a um material onde foi adicionado o B_2O_3 .

Pela análise dos resultados nota-se que não houve densificação do material aditivado, apenas com carbono, para temperaturas até $1960^\circ C$. Quando a temperatura foi de $2160^\circ C$ 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 $2200^\circ C$ atingiu 97% da densidade

Tabela 1 : Densidade do B_4C em função da Temperatura de Sinterização.

Temp. de Sint.	B_4C aditivado com carbono		B_4C aditivado com C + B_2O_3	
	d. (g/cm ³)	% d. teórica	d. (g/cm ³)	% d. teórica
1700	-	-	1,54	61
1960/1h	1,53	61	-	-
1980/1h	-	-	1,92	76
2000/2h	-	-	2,12	84
2120/15 min	-	-	fundiu	-
2160/1h	1,85	73	-	-
2200/1h	2,44	97	-	-

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

teórica para um tempo de 1h. Já com o material aditivado com carbono + B_2O_3 , observou-se que já a 1700°C começa ocorrer uma pequena densificação e em temperaturas da ordem de 2000°C a densificação é bastante acentuada, 84% da densidade teórica. Observou-se também que a + 2120°C o material fundiu. Fica, portanto, claro que o B_2O_3 auxilia na densificação do B_4C + carbono.

Aparentemente a hipótese inicial de formação de uma fase vítrea de B_2O_3 fica a princípio descartada pois esta não foi encontrada observando-se a superfície de fratura do material sinterizado a 1700°C/15 min, figura 1. Na figura 1 observa-se também alguns pontos onde ocorre a formação do pescoço, mostrando que o processo de sinterização já iniciou. Observando-se a microestrutura do material sinterizado a 1950°C/15 min, figura 2, pode-se ver que o processo de sinterização já está num estágio bem mais avançado, observação que é válida também para o material sinterizado a 1980°C/60 min onde a densificação atinge valores da ordem de 76% da densidade teórica, figura 3. O material sinterizado a 2000°C/2h atingiu 84% da densidade teórica e analisando-se sua superfície de fratura, figura 4, observa-se uma fratura lisa, típica da presença de uma fase intercrystalina provavelmente amorfa, pois não foi detectada na difração de raio-x, figura 5.

Na figura 6 pode-se observar a superfície de fratura do material sinterizado a 2123°C/15 min. Este material fundiu totalmente, ficando uma massa coesa com pequenos poros retidos.

CONCLUSÃO

Apesar de se tratar de um trabalho em andamento, já podemos concluir que o B_2O_3 , associado ao carbono possui uma forte influência na de sinterização do B_4C , e que este aditivo promove a densificação do material em temperaturas bastante inferiores àquelas sem sua presença. Apesar de inicialmente ficar descartada a hipótese de formação de um vidro de B_2O_3 , pois este se formaria em temperaturas bem inferiores a 1000°C, notou-se claramente a intensa formação de uma fase intergranular para temperaturas da ordem de 2000°C/2h de onde se pode concluir que para este material os estudos deverão prosseguir em temperaturas de sinterização entre 1900 a 1980°C.

REFERÊNCIAS

- [1] Varela, J.A. e Longo, E., "Princípios de Sinterização em Estado Sólido" Parte I e II, Revista Cerâmica, 172 (1984), 95-111.
- [2] Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1975, pg 448-515.

- [3] Schwetz, K.A. and Grellner, W. - J. Less - Common Metals, 82 (1981), 37-40.
- [4] Stibbs, S. et alli - U.S. Patent 3,749, 571, 1973.
- [5] Prochazka, S. - U.S. Patent 4,005,235, 1977.
- [6] Schwetz, K.A. and Vogt, Georg - U.S. Patent. 4,195,066, 1980.
- [7] Melo, F.C.L., da Silva, C.R.M., Bressiani, J.C. - Sinterização de Carbetos de Boro, Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, maio de 1990, Blumenau - SC.
- [8] Bougoin, M., Thevenol, F. - Journal of Mat. Science 22 (1987) 109-114.
- [9] Lorcher, R. et alli "Microstructure and oxidation behaviour of boron carbide based ceramics doped with polysilane derived silicon carbide" a ser publicado.

SUMMARY

This work shows the influence of B_2O_3 and carbon additions at boron carbide sintering.

The samples were prepared using phenolic resin as carbon source and boric acid as B_2O_3 source. After mixture and cold pressing, the material was treated at 1200°C in argon atmosphere, for resin carbonization.

The samples were sintered using different temperatures (1700°C, 1950°C, 1980°C, 2000°C and 2120°C) in a graphite furnace. Subsequent analysis were performed using X-ray diffraction, scanning electrons microscopy and density measurements.



Figura 1 : Superfície de fratura do B_4C aditivado com $C + B_2O_3$, 1700°C/15 min.

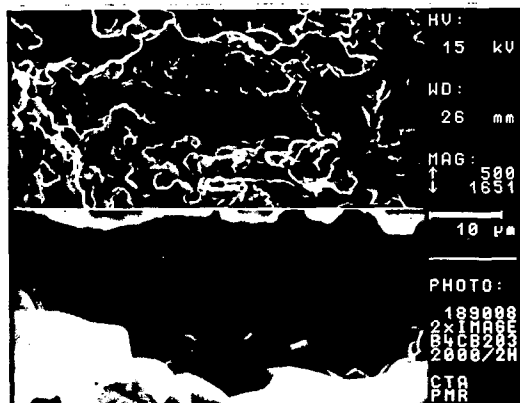


Figura 4 : Superfície de fratura do B_4C aditivado com $C + B_2O_3$, 2000°C/2 h.

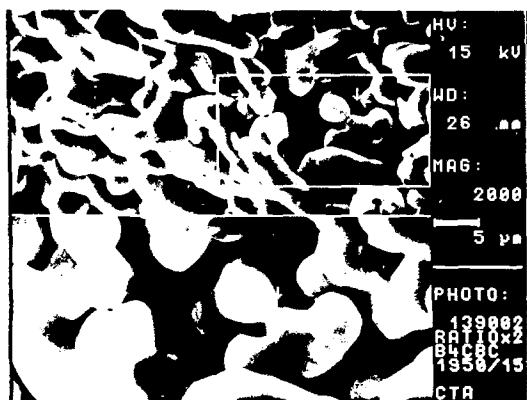


Figura 2 : Superfície de fratura do B_4C aditivado com $C + B_2O_3$, 1950°C/15 min.

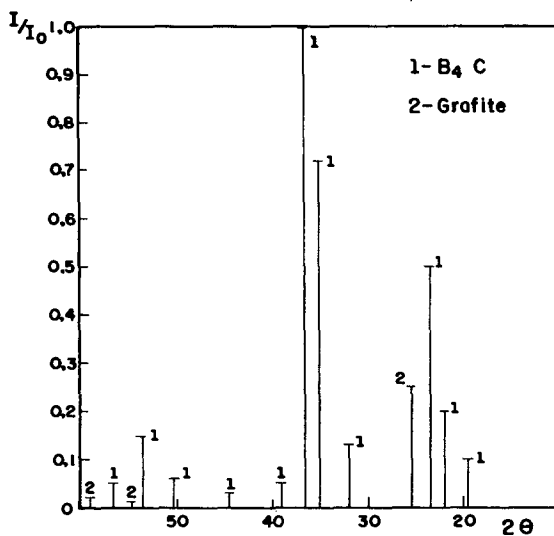


Figura 5 : Difratoograma do material sinterizado a 1980°C/1h.

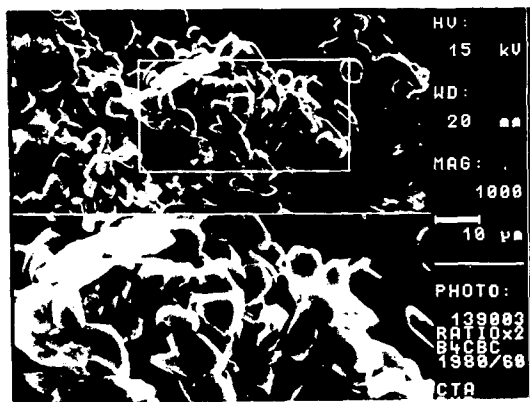


Figura 3 : Superfície de fratura do B_4C aditivado com $C + B_2O_3$, 1980°C/60 min.

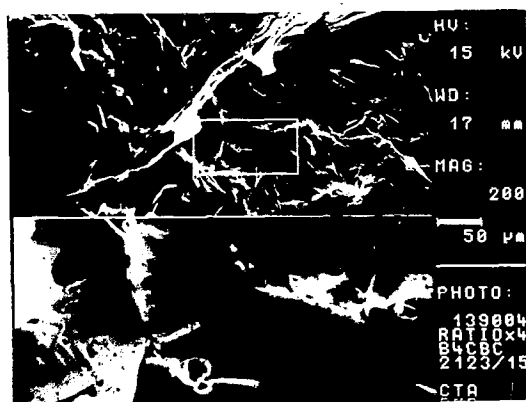


Figura 6 : Superfície de fratura do B_4C aditivado com $C + B_2O_3$, 2123°C/15 min.