

# EFEITOS DE ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO

**Francisco Cristovão Lourenço de Melo**  
Centro Técnico Aeroespacial - IAE-AMR  
CEP-12.228-904 - São José dos Campos-S.P. - Brasil

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

## 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,  $C+B_2O_3$  and  $C+B_2O_3+Al_2O_3$ . 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.

## INTRODUÇÃO

O carbeto de boro ( $B_4C$ ) é um material cujas ligações químicas são essencialmente covalentes. Estas ligações conferem ao material propriedades<sup>(1,2)</sup> 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 ( $2,52 \text{ g/cm}^3$ )
- 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, às 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<sup>(2)</sup>.

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 em alta 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 a presença de aditivos no sentido de melhorar a sinterabilidade do  $B_4C$ <sup>(3-12)</sup>.

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,  $B_2O_3$  e  $Al_2O_3$ .

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

## Composições Estudadas.

Na Tabela 1 pode-se visualizar as composições estudadas. Pode-se também notar que só foram utilizados, como aditivos, compostos ou elementos que fossem compatíveis com as duas grandes aplicações do  $B_4C$ , isto

é, como material de alta dureza ou como material absorvedor de neutrons.

Foram testados dois tipos de aditivos, um material covalente (C) e aditivos a base de óxidos ( $Al_2O_3$  e  $B_2O_3$ ). 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 da reação com o carbono livre e a recristalização das fases refratárias.

Tabela 1. Composições estudadas.

COMP.	INSUMOS			
	$B_4C$ (%)	C (%)	$B_2O_3$ (%)	$Al_2O_3$ (%)
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

### PREPARAÇÃO DAS MISTURAS E CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.

Na composição BC-01 foi utilizado o  $B_4C$  F-1200. Para a preparação da composição BC-02, primeiro dissolveu-se a resina em acetona. Após um processo de evaporação a 313K sob agitação, obteve-se 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 a 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 separada para os estudos de sinterização da composição BC-02 e parte foi britada, moída e misturada com  $B_2O_3$ , ou  $B_2O_3$  mais  $Al_2O_3$ , obtendo-se assim as composições BC-03 e BC-04, respectivamente.

Para melhorar a conformação dos corpos de prova na sinterização sem pressão, adicionaram-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 (40Mpa) seguida de prensagem isostática a 300 MPa.

Os materiais desenvolvidos foram caracterizados por determinação de massa específica, Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão e Microdureza Vickers.

## RESULTADOS

### Influência da Composição no processo de prensagem a quente.

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 um 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 1 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) como pode ser observado na Figura 2, que mostra a superfície de fratura do material prensado a quente nas condições de 2023K/60min/20MPa.

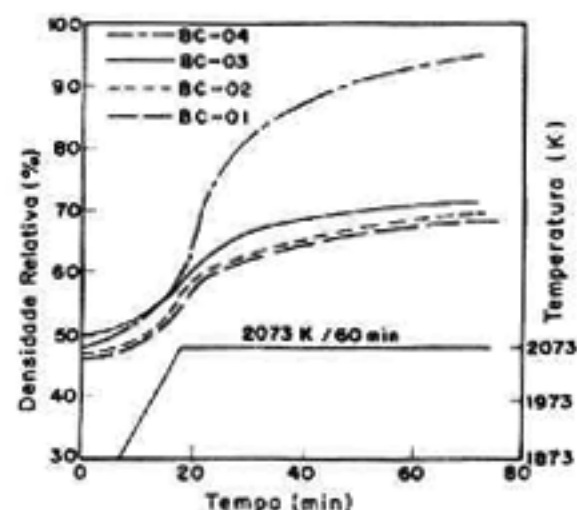


Figura 1 - Influência da composição no processo de prensagem a quente.

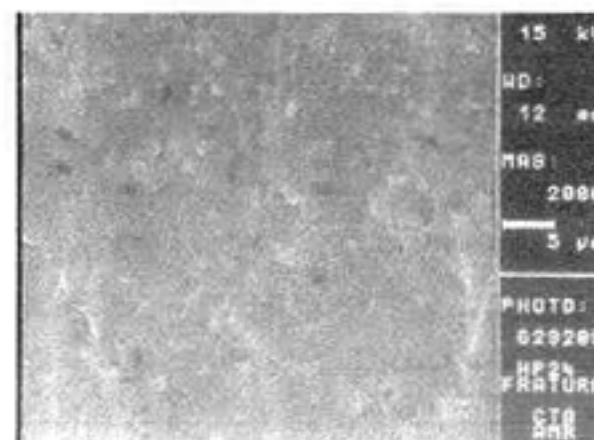


Figura 2 - Superfície de fratura do material prensado a quente na condição de 2023K/60min/20MPa.

## Influência da composição no processo de Sinterização sem pressão

### -Composição BC-01.

A composição BC-01 é constituída unicamente do pó  $B_4C$  F-1200 como recebido. Os materiais produzidos com esta composição apresentaram valores baixos de densidades em função da ausência de aditivos, pois somente o grafite residual do processo de síntese (1,8%) não é o suficiente para promover a densificação nas condições estudadas.

Na Tabela 2 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.

Tabela 2 - Variação da densidade do material de composição BC-01 em função do processamento.

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

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

### -Composição BC-02

Com a composição BC-02, buscava-se observar a influência da adição de 5% de C na sinterização do  $B_4C$ .

Na Tabela 3 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/cm<sup>3</sup>, isto é 61% da densidade teórica.

- Com o tratamento de carbonização a 1273K, houve uma pequena queda na densidade (1,48 g/cm<sup>3</sup>), 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.

- 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.

Tabela 3 - Variação da densidade do material de composição BC-02 em função das condições de sinterização

CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	( $\rho/\rho_t$ ) (%)
Carbonização (1273 K)	1,48	59
2223 K/1h	1,53	61
2323 K/1h	1,60	63
2423 K/1h	1,85	73
2473 K/1h	2,44	97
* 2473 K/1h	2,34	93
* 2473 K/1h	2,27	90

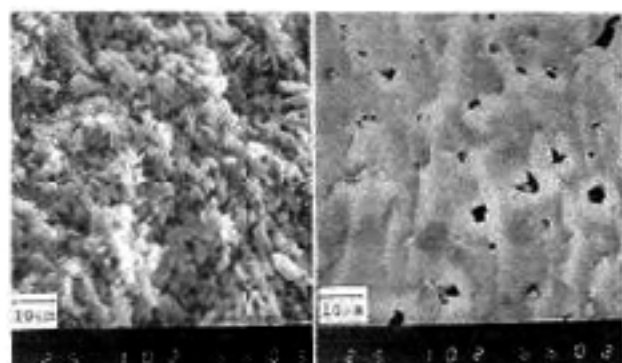
\* Material preparado com a composição  $B_4C$  + 3% de C.

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

Na Figura 3 pode-se ver as superfícies de fratura de amostras do material BC-02 sinterizado a, respectivamente, 2423K por 1 hora (3A) e 2473K por 1 hora (3B). Na Figura 3A 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-se formando grandes blocos. 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  $\rightarrow$  superfície, que são densificantes. Na Figura 3B 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.

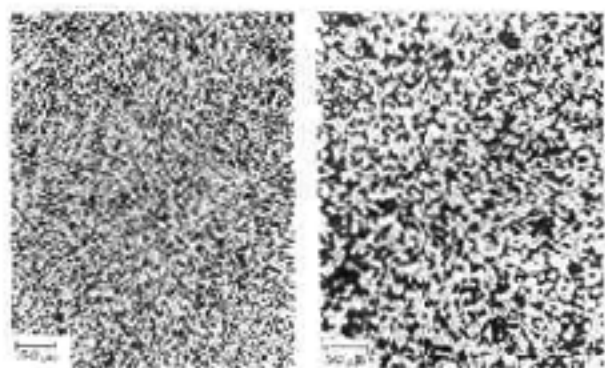
A Figura 4A mostra a superfície polida e a Figura 4B a superfície atacada eletroliticamente do material sinterizado a 2473K/1h, onde se observa microestrutura composta de finos grãos equiaxiais variando de 1 a 8 $\mu$ m, demonstrando que o pequeno crescimento de grão que ocorre durante a densificação, provavelmente seja devido à presença do 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 observada também a presença de fase líquida, sugerindo que a temperatura eutética deva ocorrer acima das temperaturas utilizadas nesse estudo.



(A) (B)

Figura 3 - Superfície de fratura observada por MEV do material de composição BC-02. (A) 2423 K/1h. (B) 2473 K/1h



(A) (B)

Figura 4 - Amostra BC-02 sinterizada a 2473 K/1h. (A) Superfície polida. (B) Superfície atacada eletroliticamente (NaOH, 5 Volts, 80mA por 20s).

### -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  $B_2O_3$ , diminuindo-se com isso o carbono livre, necessário para evitar o crescimento anormal dos grãos durante a sinterização.

O resultados estão demonstrado na Tabela 4, 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 apresentou-se totalmente fundido.

Tabela 4 - Variação da densidade e DA microdureza do material de composição BC-03 em função das condições de sinterização.

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

A variação microestrutural em função da temperatura de sinterização pode ser observada nas Figuras 5, 6, 7, 8 e 9. A Figura 5 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.

A microestrutura resultante da sinterização a 2223K/15 min está representada na Figura 6, onde se observa ainda, granulação fina com partículas sinterizadas, de arestas e bordas arredondadas. Com o acréscimo na temperatura de sinterização, de 15 minutos para 60 minutos, observa-se maior densificação (Figura 7) 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 8), provavelmente amorfa pois não foi detectado por difração de raios X, e que provavelmente foi responsável pela densificação. Outra característica desta microestrutura é a existência de grandes poros, provavelmente devido a saída de  $CO$ ,  $CO_2$  e  $BO$  gerado pela reação "in situ" entre C e  $B_2O_3$ , 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 9, 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  $B_4C$  e grafite.

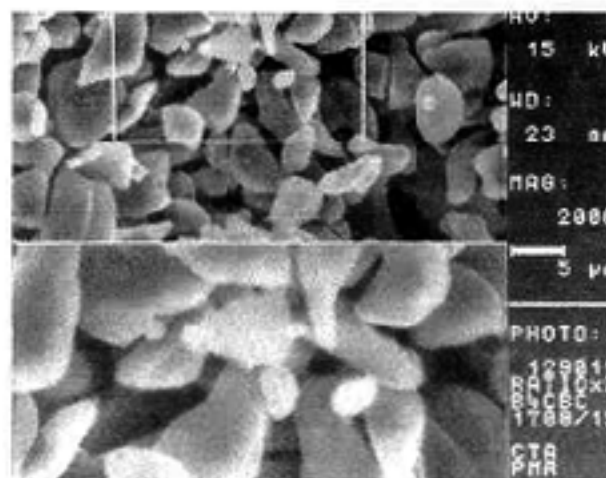


Figura 5. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 1973K/1h, MEV. Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 10µm.

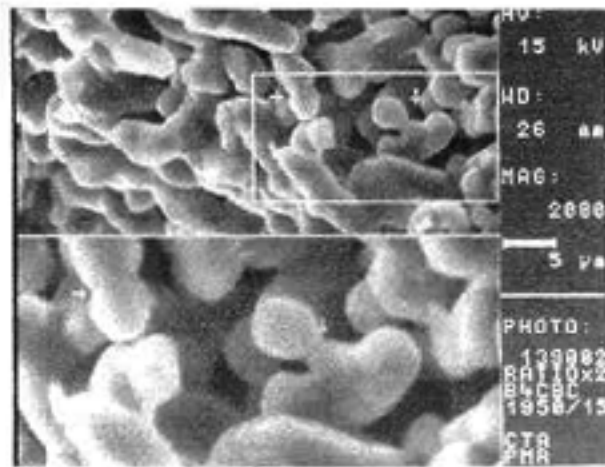


Figura 6. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 2223K/15min, MEV.

Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 10μm.

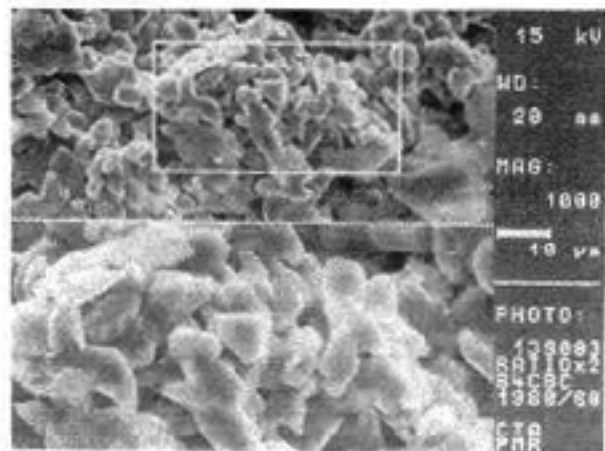


Figura 7. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 2223 K/1h, MEV.

Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 20μm.

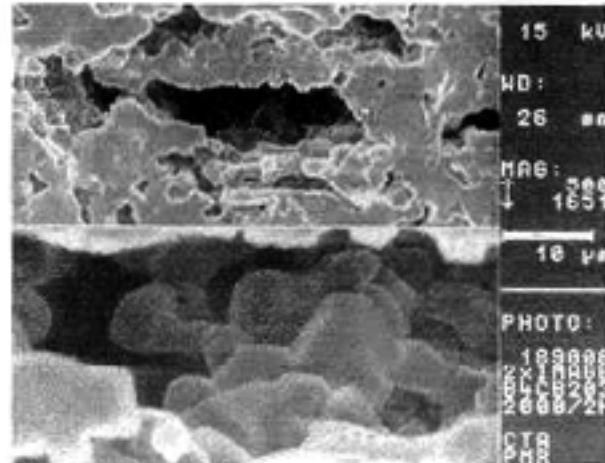


Figura 8. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 2273 K/1h, MEV.

Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 20μm.

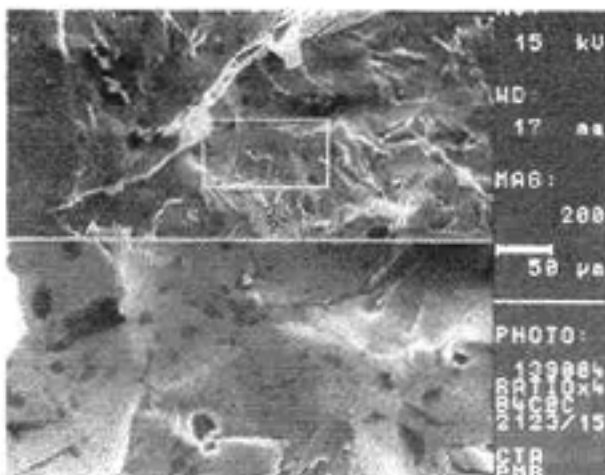


Figura 9. Superfície de fratura do material de composição BC-03, sinterizado a 2393 K/1h, MEV.

Obs: Para quadro superior a barra de aumento vale 200μm.

### 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. 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  $Al_{18}B_4O_{33}$ .

Na Tabela 5 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 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  $B_4C$ , 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 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.

• 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 se observou a 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 5. 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)
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		

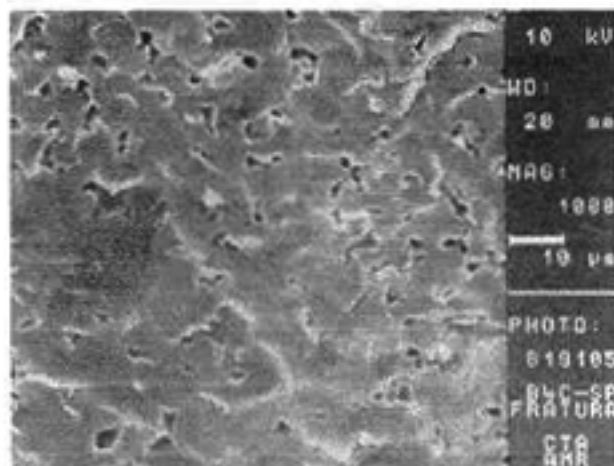


Figura 10 - Superfície de fratura do material de composição BC-04, sinterizado a 2373K, MEV.

### CONCLUSÕES

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

- Nas condições estudadas, as composições BC-01, BC-02 e BC-03, apresentaram baixa densificação, no processo de prensagem uniaxial a quente.

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 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:

- reações de interface que promovem a densificação através de fluência por difusão;
- eliminação da porosidade fechada por difusão volumétrica

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FINEP e ao CNPq - RHAE pela auxílio na pesquisa.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] THÉVENOT, F. and BROUCHACOURT, M.; Le carbure de bore: matériau industriel performant, 1<sup>ere</sup> partie: Le point des connaissances physico-chimiques, Ind Céramique, 732 (1979) 655-61

[2] THÉVENOT, F., Boron Carbide - A comprehensive review. State of the Art. J. of the European Ceram. Soc. 6(1990) 205-225

[3] ANGERS, R. and BEAVVY, M., Hot pressing of boron carbide, Ceram. Int., 10(1984)49-55

[4] BOUCHACOURT, M., BRODHAY, C. and THÉVENOT, F., The hot pressing of boron and boron rich compounds:  $B_6O$ ,  $B_{10,5}C-B_4C$ , Sci.Ceram., 11(1981)231-

[5] 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

[6] 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

[7] 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

[8] JUN, C.H. and KIN, C.H., Sintering and characterization of  $Al_2O_3-B_4C$  composites, J.Mater.Sci, 26 (1991) 5037-5040

[9] VASILOS, T. and DUTTA, S.K., Low temperature hot-pressing of boron carbide and its properties, Am.Ceram.Soc.Bull., 53(1973) 453-54

[10] 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

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

[12] SILVA, R.R.F., Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema  $Si_3N_4-CeO_2-AlN$ , Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 1992