

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CARBETO DE BORO

Francisco Cristovão Lourenço de Melo e Cosme Roberto Moreira da Silva
Centro Técnico Aeroespacial - IAE-AMR 12.228-904 - São José dos Campos-S.P. - Brasil
José Carlos Bressiani e Ana Helena de Almeida Bressiani
Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - Comissão Nacional de Energia Nuclear
05422-970 - C.P. 11049 - São Paulo - S.P. - Brasil.

RESUMO

Foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X e microscopias óptica, eletrônica de varredura e de transmissão para a caracterização microestrutural de carbetos de boro, com diferentes aditivos de sinterização. Os materiais foram sinterizados por 1 hora a 2423 e 2473 K, com adição de carbono, a 2373 K com adição de Ni+Ti ou prensados a quente por 1 hora a 2043K, pressão de 20 MPa, com $Al_2O_3 + C + B_2O_3$.

INTRODUÇÃO

O carbetos de boro é um material com propriedades físicas e químicas especiais, que lhe conferem grande possibilidade de aplicação em engenharia.^[1] As principais aplicações tecnológicas do B_4C são

- Material abrasivo
- Ferramentas de corte e componentes resistentes a abrasão
- Material absorvedor de nêutrons em reatores nucleares
- Blindagem balística para aeronaves e blindados.

Uma das etapas mais importantes no processo de produção de componentes de B_4C é a sinterização, onde devido as fortes ligações covalentes se torna difícil a densificação.^[2] Para contornar tal problema a engenharia cerâmica busca na utilização de aditivos de sinterização, aumentar a densidade final e melhorar as propriedades visando ampliar a utilização de componentes de B_4C .

As propriedades finais de um determinado material cerâmico são ditadas, em grande parte, pela microestrutura resultante. A microestrutura de uma cerâmica policristalina é geralmente complexa. Para caracterização são necessárias técnicas que incluem difratometria de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Este trabalho apresenta alguns resultados da análise microestrutural de B_4C aditivado com C, $C+Al_2O_3+B_2O_3$ e Ni+Ti.

MATERIAIS E MÉTODOS

As composições estudadas são apresentadas na Tabela 1. Os processos de conformação e sinterização foram descritos em trabalhos anteriores^[3-5].

As técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural foram difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Para observação em MO as amostras foram polidas e atacadas eletroliticamente em solução de NaOH a

5 Volts, 80mA por 20s. Todas as superfícies (de fratura, polida e atacada eletroliticamente) foram limpas com éter de petróleo em ultrassom. Para a observação em MEV as amostras foram recobertas com ouro. Para análise em MET as amostras foram preparadas por desbaste mecânico ("dimpler") e canhão iônico.

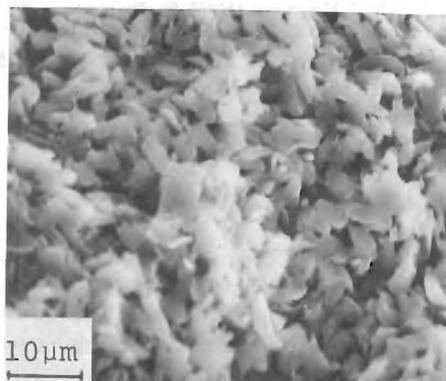
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 1 pode-se observar as superfícies de fratura de amostras da composição SPBC sinterizadas a, respectivamente 2423K por 1 hora e 2473K por 1 hora. Na figura observa-se microestrutura com fratura intergranular e poros pequenos em relação ao tamanho de grão. A morfologia dos grãos, especialmente a ausência de arredondamento, indica que os mecanismos de transporte de massa são pouco operantes. Uma análise mais detalhada da microestrutura mostra que muitas das pequenas partículas sinterizaram juntas formando blocos compactos. Segundo Dole e Prochazka^[6] no carbetos de boro ocorre claramente a competição entre o mecanismo de transporte de massa, superfície → superfície e contorno de grão → superfície e que adição de carbono inibe, até 2423 K, os mecanismos de crescimento de grão, que impedem a densificação. Portanto a adição de carbono ao B_4C promove a densificação por retardar os processos de crescimento exagerado de grão, favorecendo os mecanismos de transporte de massa, contorno de grão → superfície, que auxiliam a densificação. Na figura 1(B) 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.

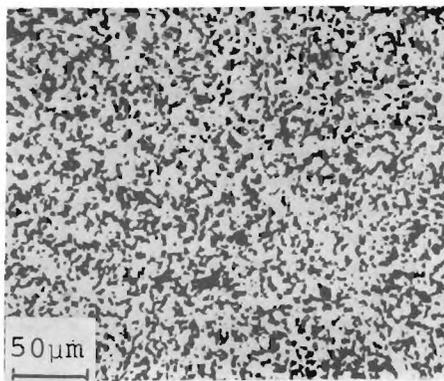
A figura 2(A) apresenta superfície polida e a 2(B) superfície atacada eletroliticamente do material sinterizado a 2473K/1h, onde se observa microestrutura composta de grãos equiaxiais com tamanho variando entre 1 a 8µm. Análise por difração de raios X demonstra a presença de grafite, mas esta fase não aparece claramente por microscopia óptica ou eletrônica de varredura, devido ao arrancamento provocado durante o processo de polimento, mas é observada por MET.

Tabela 1 - Composições estudadas

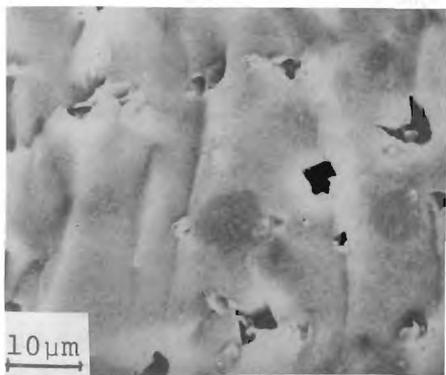
Composição	Insumos (%)					
	B ₄ C	C	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ti	Ni
SPBC	95,00	5,00	-	-	-	-
SPBCNiTi	88,33	1,80	-	-	7,07	2,80
HPBCAIB	78,10	4,33	4,36	8,67	-	-



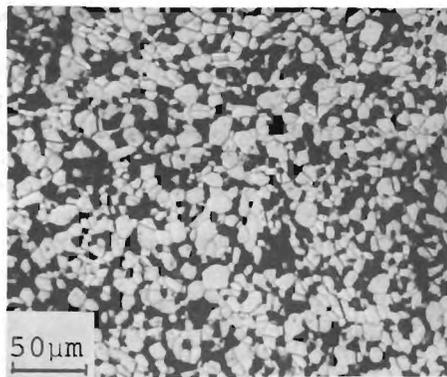
(A)



(A)



(B)



(B)

Figura 1.- Superfície de fratura observada por MEV, da amostra SPBC.; (A) Sinterizada a 2423K por 1 hora ; (B) Sinterizada a 2473K por 1 hora.

Não foi observado crescimento anormal dos grãos, o que está de acordo com Hennery e Jonas [7], que propuseram que o excesso de carbono evita o crescimento dos grãos e promove a densificação.

Figura 2. - Amostra de composição SPBC sinterizada a 2473K por 1hora. (MO); (A) Superfície polida; (B) Superfície atacada eletroliticamente (NaOH, 5 Volts, 80 mA por 20 s).

Na figura 3 pode-se observar a micrografia de amostra SPBC, obtida por MET, onde se identificou por difração eletrônica de área selecionada, a presença de inclusões de Al₂O₃. Este Al₂O₃ é oriundo de processamento do pó, e não foi detectado por difração de raios X, devido a pequena quantidade. Também por

difração eletrônica identificou-se na amostra as seguintes fases, B_2O_3 , $Al_{18}B_4O_{33}$ e grafite, além do B_4C .

A análise da superfície de fratura do material produzido com a composição SPBCNiTi, figura 4, revelou microestrutura típica de materiais onde ocorre a sinterização via fase líquida. Novamente a técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi efetiva na identificação de impurezas oriundas das etapas de processamento do pó. Na figura 5 pode-se observar a fase $Al_{18}B_4O_{33}$ entre os grãos de B_4C , detectada por difração eletrônica de área selecionada.

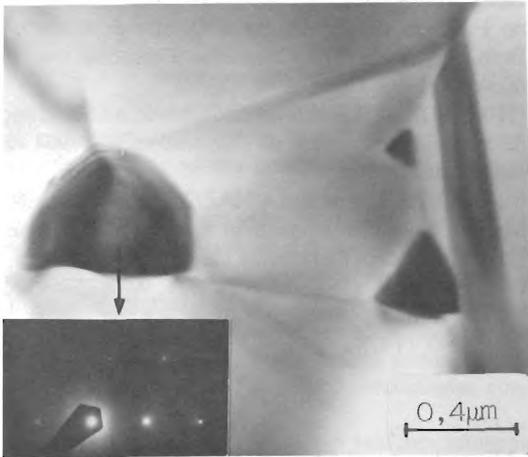


Figura 3 - Micrografia da amostra SPBC, sinterizada a 2473K, obtida pelo método de campo claro. Difração eletrônica da fase Al_2O_3 presente nos pontos triplos, $\vec{B} : [8,4,4,3]$.

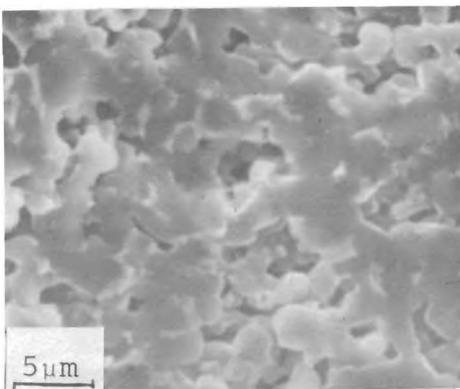


Figura 4 - Superfície de fratura do material SPBCNiTi sinterizado a 2373K por 1 hora (MEV).

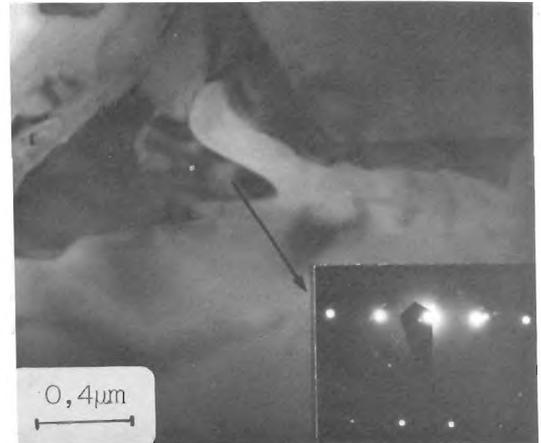
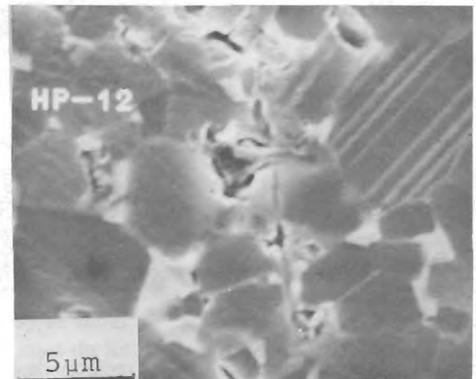
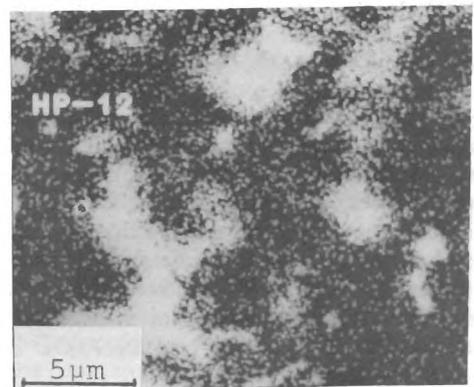


Figura 5 - Micrografia obtida por campo claro da amostra SPBCNiTi, sinterizada a 2373K por 1 hora. Difração eletrônica da fase $Al_{18}B_4O_{33}$, $\vec{B} : [2,4,7]$.



(A)



(B)

Figura 6-Análise de superfície polida e atacada eletroliticamente de amostra HPBCAlB, prensada a quente (2073K,1 hora e 20 MPa).

(A) - Imagem obtida a partir de eletrons secundários.
(B) - Imagem de raios X a partir do Al.

Observa-se que o tamanho médio dos grãos é de aproximadamente 4 μm , sem crescimento anormal; a porosidade é baixa e existem maclas de sinterização e fases intergranulares.

A microestrutura típica do material com composição HPBCAlB obtida por prensagem a quente com pressão uniaxial de 20 MPa na temperatura de 2073K por 1 hora, é apresentada na figura 6(A).

Na figura 6(B), pode-se observar a distribuição do elemento alumínio. Por difração eletrônica de área selecionada (MET) foram identificadas as fases: Al_2O_3 , $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ e boro metálico. Na figura 7 tem-se um exemplo da presença de boro metálico intergranular, o boro pode ter sido gerado pela redução de B_2O_3 ou de B_4C .

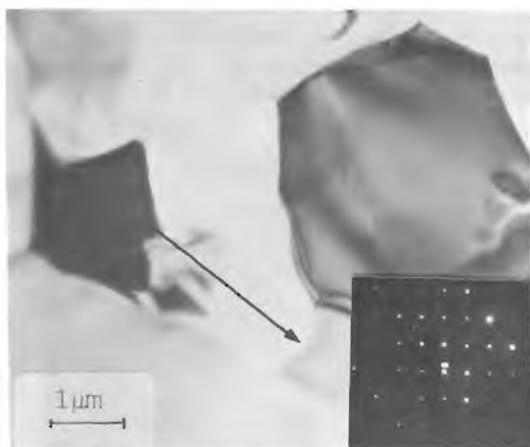


Figura 7 - Micrografia obtida pelo método de campo claro da amostra HPBCAlB, prensada a quente (2073K por 1 hora e 20MPa). Difração eletrônica da fase boro metálico, $\vec{B} = [2,0,1]$.

CONCLUSÕES

A combinação das técnicas utilizadas foi essencial a caracterização microestrutural do B_4C . Foi possível identificar as fases formadas em cada uma das composições estudadas e ter informações a respeito dos mecanismos promovedores da densificação e cuidados que devem ser tomados no processamento para evitar contaminações do material. A microscopia eletrônica de transmissão foi fundamental para a identificação da fases em frações pequenas com B, Al_2O_3 , B_2O_3 e $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos programas PADCT/FINEP e RHAЕ pelo suporte financeiro de parte deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] THÉVENOT, F and BROUCHACOURT, M. i Le Carbure de Bore: Matériau Industriel Performant, 1 ere partie: Le Point de Connaissances Physico - Chimiques, Ind. Céramique, 732 (1979) 655-61.
- [2] THÉVENOT, F., Boron Carbide - A Comprehensive Review. State of the Art. J. of the Eur. Ceram. Soc. 6(1990) 205-225.
- [3] MELO, F.C.L., SILVA, C.R.M e BRESSIANI, J.C., Estudo da Sinterização de Carbeto de Boro, Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 322-327 (1990), Blumenau
- [4] MELO, F.C.L., SILVA, C.R.M. e BRESSIANI, J. C., Determinação da Influência da Pressão e Temperatura no Processo de Prensagem a Quente de Carbeto de Boro, Anais do 37º Congresso Brasileiro Cerâmica 606-613 (1993) Curitiba.
- [5] MELO, F.C.L. - Efeito de Aditivos na Sinterização de carbeto de Boro, tese de Doutorado IPEN-1994 - São Paulo, Brasil.
- [6] DOLE, S. L. and PROCHAZKA, S., Desification in Microstruture development in Boron carbide, Ceramic Eng. Sci. Proc. 6[7-8] (1985) 1151-60.
- [7] HENNERLY, J. W. and JONES, J. W. S., Sintered of Boron Carbite Containing Free carbon, Brit. Pot. 2,014,193, (1978).

SUMMARY

Microstructural Characterization of Boron Carbide

X-ray diffractometry and optical, scanning and transmission electron microscopy techniques have been used for the microstructural characterization of boron carbide specimens with different sintering aids. Samples with C addition have been sintered during one hour at 2423 K and 2473 K, with Ni + Ti addition at 2373 K, and with C + Al_2O_3 + B_2O_3 additions hot pressed during one hour at 2043 K under 20 MPa.