

DETERMINAÇÃO DE CARBONO LIVRE EM PÓS CERÂMICOS DE CARBETO DE BORO

Angela Regina Mattos de Castro(**), Nelson B. de Lima (*), José Octavio Armani Paschoal(*).

(*) INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049 - Cep. 05499 - São Paulo/SP

(**) COORDENADORIA PARA PROJETOS ESPECIAIS - COESP/CNSP
Caixa Postal 11253 - Cep. 01000 - São Paulo/SP

RESUMO

O carbeto de boro é um material cerâmico de grande importância tecnológica por apresentar elevada dureza e alta estabilidade química e térmica.

A presença de carbono livre como impureza do carbeto de boro frequentemente ocorre como consequência do processo de obtenção deste composto. Tal impureza contribui para o empobrecimento das propriedades do carbeto de boro, sendo, portanto, de grande importância a sua determinação.

Neste trabalho são discutidas diferentes metodologias para a determinação de carbono livre a partir de amostras de carbeto de boro preparadas em laboratório.

A partir dos resultados obtidos é feita uma discussão comparando-se as diferentes metodologias utilizadas.

ABSTRACT

DETERMINATION OF FREE CARBON CONTENT IN BORON CARBIDE CERAMIC POWDERS

Boron carbide is a ceramic material of technological importance due to its hardness and high chemical and thermal stabilities.

Free carbon is always found as a process dependent impurity in boron carbide. The development of procedures for its detection is required because its presence leads to a degradation of the boron carbide properties.

In this work, several procedures for determining free carbon content in boron carbide specimens are reported and discussed for comparison purposes.

I. INTRODUÇÃO

O carbeto de boro é um composto cerâmico que apresenta interessantes propriedades que o tornam um importante material industrial. Dentre estas, destacam-se a elevada dureza, o alto ponto de fusão e a alta estabilidade química [9,11,14].

O carbono livre é uma impureza comumente presente no carbeto de boro comercial, onde ele aparece como uma fase dispersa na matriz B_4C em consequência do processo de fabricação.

A literatura indica que altas concentrações de carbono livre no carbeto de boro podem influenciar propriedades físicas, químicas e mecânicas deste composto. Os limites de tolerância quanto ao teor de carbono livre não são bem estabelecidos, podendo variar de 1 a 10%, dependendo da aplicação do B_4C [4,6,7,8,10,11,12,13].

A determinação do teor de carbono livre em B_4C , se por um lado é importante para a caracterização do produto final, por outro é de difícil execução, uma vez que este elemento apresenta baixo número atômico e propriedades químicas similares às do carbeto de boro, o que torna as análises convencionais imprecisas e não reprodutíveis. Além disso, a variação estequiométrica apresentada pelo B_4C está vinculada ao conteúdo de carbono livre presente neste composto [1,3,4]. Com efeito, o composto carbeto de boro, de acordo com o diagrama de equilíbrio pode se apresentar com uma relação B/C variando entre 3 a 11, embora seja comumente referido como B_4C , ou seja, $B/C = 4$.

Tendo em vista a importância da caracterização de pós de B_4C procurou-se, no presente trabalho, determinar o teor de carbono livre por diferentes técnicas bem como estabelecer a razão atômica B/C, a partir de amostras preparadas em laboratório.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

II.1. MATERIAIS

Neste trabalho utilizou-se diferentes amostras de B_4C na forma de pó, obtidas pelo processo de redução carbotérmica do óxido de boro.

II.2. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO LIVRE

Utilizou-se as seguintes metodologias para a determinação do carbono livre em amostras de B_4C : método da adição, equação e nomograma de Lipp e determinação de carbono total.

O método da adição baseia-se na determinação quantitativa de uma fase cristalina presente em uma matriz cristalina, utilizando-se a técnica de difração de raios X. Basicamente, o procedimento consiste na adição, em quantidades conhecidas, de grafita em pó em uma determinada amostra de B_4C . As misturas obtidas são homogeneizadas e analisadas pela técnica de difração de raios X de modo a estabelecer uma relação entre as intensidades de picos selecionados da grafita e do B_4C [3].

O método Lipp consiste numa fórmula matemática empírica através da qual o teor de carbono livre em amostras de B_4C pode ser estimado. Além des-

te, Lipp propõe, também um outro método de avaliação do teor de carbono livre baseado em um gráfico denominado nomograma [11].

Os pós de B₄C foram analisados quimicamente, onde o teor de boro total foi determinado por análise química via úmida e o teor de carbono total pelo analisador de carbono e enxofre, modelo CS-244 da marca LECO.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

É praticamente inevitável a presença de carbono livre, como impureza, no carbeta de boro em decorrência do processo de obtenção deste composto. Neste trabalho utilizou-se várias amostras de B₄C contendo diferentes concentrações de carbono livre. As amostras foram preparadas pelo processo de redução carbotérmica a partir de misturas contendo diferentes proporções de óxido de boro e carbono. A figura 1 apresenta os resultados de carbono total em função do excesso de óxido de boro, em relação a composição estequiométrica, adicionado as amostras para a preparação de carbeta de boro. A linha tracejada representa a composição estequiométrica do composto B₄C, dada em porcentagem em peso. Portanto, a diferença entre a linha tracejada e a curva de carbono total indica o teor de carbono livre presente nas amostras de B₄C.

Pelos resultados apresentados na figura 1 pode-se observar que o aumento da concentração de óxido de boro em excesso proporciona uma acentuada diminuição do teor de carbono total e, por conseguinte, do teor de carbono livre.

Lipp [11] cita em seu trabalho dois métodos que podem conduzir a uma estimativa do teor de carbono livre em amostras de carbeta de boro. O primeiro deles utiliza uma equação que relaciona os teores de carbono total e boro total com carbono livre, onde:-

$$C_L = C_T - 0,28 B_T \quad (\%)$$

sendo, C_L o teor de carbono livre presente e C_T e B_T representam, respectivamente, o teor de carbono total e boro total analisados quimicamente. O segundo método baseia-se num gráfico, denominado nomograma, que é apresentado na figura 2. O nomograma consiste basicamente num gráfico triaxial, onde, através dos valores de boro e carbono contidos no carbeta de boro, é possível, pela intersecção dos pontos, avaliar o teor de carbono livre presente no B₄C.

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos de carbono livre, utilizando-se os dois métodos propostos por Lipp bem como os valores de carbono livre obtidos a partir da figura 1 para as diferentes amostras de B₄C. Considerando-se os resultados mostrados na tabela 1 verifica-se que, para a mesma amostra de B₄C, foram encontrados valores relativamente discrepantes, principalmente para altos teores de carbono livre.

O método da adição, proposto por Beauvy e Angers [3], tem sido apresentado como uma alternativa de análise mais precisa para a determinação de carbono livre em amostras de B₄C. Este método é aplicável para pós de B₄C que contém de 0,1 a 4% em peso de carbono livre.

Para o estudo de método da adição utilizou-se amostras de B₄C preparadas a partir de misturas contendo 125% de excesso de óxido de boro, uma vez que estas apresentavam um teor de carbono livre bastante reduzido.

Ao carbeta de boro adicionou-se 0,4; 0,8; 1,3 e 1,8% em peso de carbono na forma de grafita. As misturas resultantes e homogêneas foram submetidas a análises de difração de raios X, selecionando-se os picos (002)

e (003) da grafita e do B₂C, respectivamente. A partir da relação entre as intensidades destes picos construiu-se o gráfico apresentado na figura 3, que relaciona o teor do carbono adicionado às amostras de B₂C em função da razão de intensidades relativas dos picos de carbono e do carbeto de boro (I_C/I_{B_2C}). A concentração de carbono livre é determinada por extrapolação dos pontos da curva obtida no ponto em que esta secciona o eixo da ordenada. Neste caso a concentração determinada foi igual a 2,15% em peso de carbono. É interessante notar que, com a adição de 1,8% em peso de carbono, ocorre um acentuado desvio na curva do gráfico, o que confirma a limitação desta técnica para análise do carbono livre em até 4% em peso. Comparando-se o resultado obtido pelo método da adição, para a amostra 125, com aqueles determinados pelos outros métodos (tabela 1) nota-se uma grande diferença nos valores encontrados. Como é geralmente aceito que o método da adição apresenta maior precisão, utilizou-se o valor 2,15% em peso de carbono para o cálculo da relação B/C.

TABELA 1

CARBONO LIVRE ESTIMADO POR DIFERENTES MÉTODOS A PARTIR DE AMOSTRAS DE CARBETO DE BORO

MÉTODOS	CARBONO LIVRE (%)					
	EXCESSO DE B ₂ O ₃	0	40	75	100	125
Método Lipp		52,6	33,4	9,0	6,7	0,8
Nomograma		**	**	9,0	7,0	1,0
Determinação de Carbono total		40,4	24,5	7,5	4,7	0,7
Método da adição		**	**	**	**	2,15

** Fora do limite de detecção

O teor de carbono ligado ao boro (C_B) no composto B₂C foi calculado pela diferença entre os valores de carbono total (C_T) e de carbono livre (C_L). A razão B/C foi determinada a partir dos valores encontrados para boro total (B_T) e carbono ligado (C_B), divididos pelos respectivos pesos atômicos.

A tabela 2 apresenta estes resultados juntamente com os obtidos em outros trabalhos citados na literatura. Nota-se que o valor da relação B/C igual a 4,23, determinado no presente trabalho para a amostra 125, encontra-se próximo aos valores obtidos em outros trabalho [1,2,5,11,15].

TABELA 2

COMPARAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E A RELAÇÃO B/C PARA O CARBETO DE BORO OBTIDO NO PRESENTE TRABALHO E POR DIVERSOS AUTORES

	Ref. 11	Ref. 15	Ref. 1	Ref. 5	Ref. 2	B ₄ C presente trabalho
Boro total (B _T) (% em peso)	79,3	77,5	77,9	77,8	77,1	77,23
Carbono total (C _T) (% em peso)	20,5	20,4	22,4	20,0	22,6	22,44
Carbono livre (C _L) (% em peso)	-	0,4	1,07	-	1,2	2,15
Carbono ligado (C _B) (% em peso)	20,5	20,0	21,33	20,0	21,4	20,29
Razão atômica (B/C)	4,29	4,31	4,06	4,32	4,00	4,23

IV. CONCLUSÕES

A determinação do teor de carbono livre a partir do carbeto de boro é de fundamental importância para a caracterização deste composto, uma vez que as propriedades deste variam acentuadamente com a presença de carbono livre.

Os valores de carbono livre, determinados para as mesmas amostras por diferentes técnicas, ou seja, equação e nomograma de Lipp, carbono total e método da adição, apresentaram uma grande dispersão.

O método da adição, embora mais trabalhoso e limitado no intervalo de 0,1 a 4% em peso de carbono, apresenta resultados mais precisos. Por outro lado, os métodos sugeridos por Lipp podem ser utilizados para controle industrial, se a exigência da qualidade do B₄C, em termos de carbono livre contido, não for muito rígida.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BANDYOPADHYAY, A.K.; BEUNEU, F.; ZUPPIROLI, L.; BEAUVY, M. The role of free carbon in the transport and magnetic properties of boron carbide. *J. Phys Chem. Solids*, 45(2):207-14, 1984.

- [2] BEAUVY, M. Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phase. J. Less-Common Met., 90:169-75, 1983.
- [3] BEAUVY, M. & ANGERS, R. Method for the determination of free graphite in boron carbide. J. Less-Common Met., 80:227-33, 1981.
- [4] BOUGOIN, M.; FILLIT, R.; THEVENOT, F.; BRUYAS, H. Determination of free graphite in textured samples of boron carbide and boron carbide - silicon carbide composites. J. Less-Common Met., 117:215-23, 1986.
- [5] BOUGOIN, M.; THEVENOT, F.; DUBOIS, J. FANTOZZI, G. Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore. J. Less-Common Met., 114:257-71, 1985.
- [6] CHAMPAGNE, B. & ANGERS, R. Mechanical properties of hot-pressed B-B₄C materials. J. Am. Ceram. Soc., 62(3/4):149-53, 1979.
- [7] COPELAND, G.L.; DONNELLY, R.G.; MARTINS, W.R. Irradiation behaviour of boron carbide. Nucl. Technol., 16:226-37, 1972.
- [8] FRANÇA. Fr Patent 2.438.624. Procédé de fabrication du carbure de bore. GRAY, E.G. Oct. 11, 1978.
- [9] GREENWOOD, N.N. Boron. In: BAILAR, J.C. Comprehensive inorganic chemistry. New York, N.Y., 1973. v.1. p.665-991.
- [10] LIFSHITS, E.V.; OSTAPENKO, I.T.; POSTOGVARD, G.I.; SNEZHKO, I.A.; SHEVYAKOVA, E.P. Formation of finely dispersed powders of crystalline boron carbide in the synthesis from the elements. Inorg. Mater., 22(11):1606-9, 1986.
- [11] LIPP, A. Boron carbide: production, properties and applications. Richland, Wash., Battelle Pacific Northwest Labs., 1966 (BNWL-TR-44).
- [12] SCHWETZ, K.A. & HASSLER, J. A wet chemical method for the determination of free carbon in boron carbide, silicon carbide and mixtures thereof. J. Less-Common Met., 117:7-15, 1986.
- [13] TARR, T.D. Determination of free carbon in boron carbide. In: ANNUAL PROGRESS REPORT FOR THE PERIOD JULY 1971 - JUNE 1972. New Jersey, New Brunswick Lab. (AEC)., Oct. 1972. (NBL-265).
- [14] THOMPSON, R. Fabrication and industrial applications of metal borides and related materials. J. Less-Common Met., 47:279-82, 1976.
- [15] TUMANOV, Y.N. The synthesis of boron carbide in a high frequency electromagnetic field. J. Less-Common Met., 67:521-9, 1979.

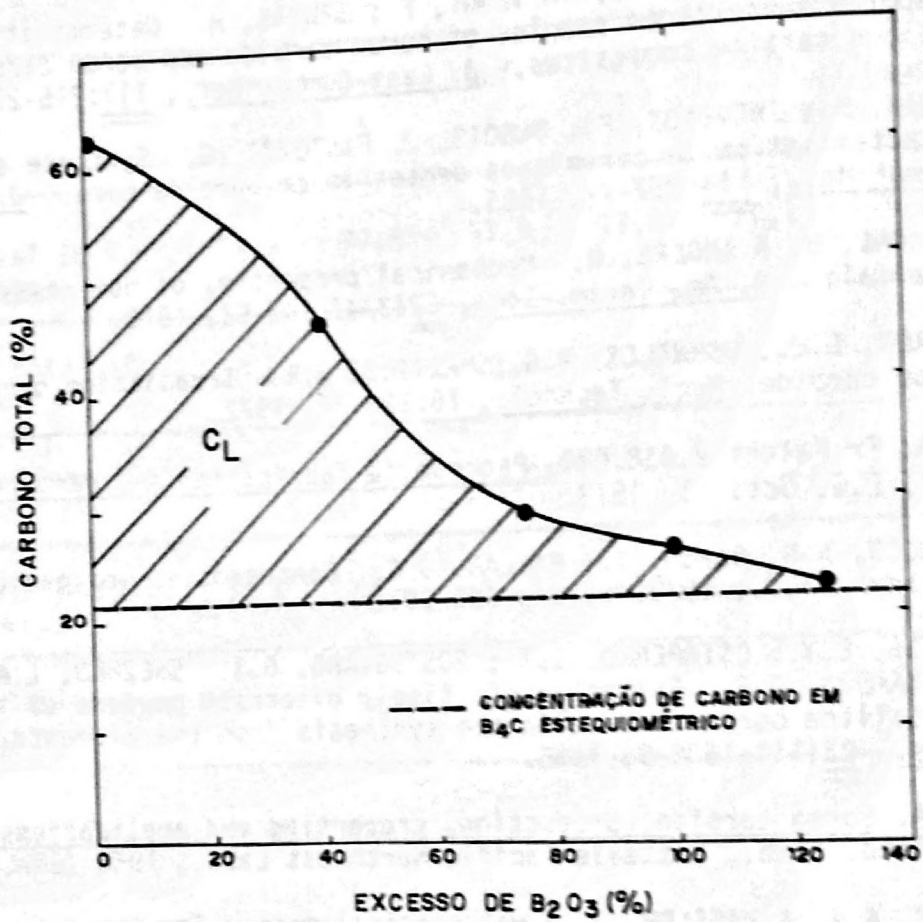


FIGURA 1 - CARBONO TOTAL EM FUNÇÃO DO EXCESSO DE ÓXIDO DE BORO DETERMINADO A PARTIR DE PÓS DE B₄C OBTIDOS POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA.

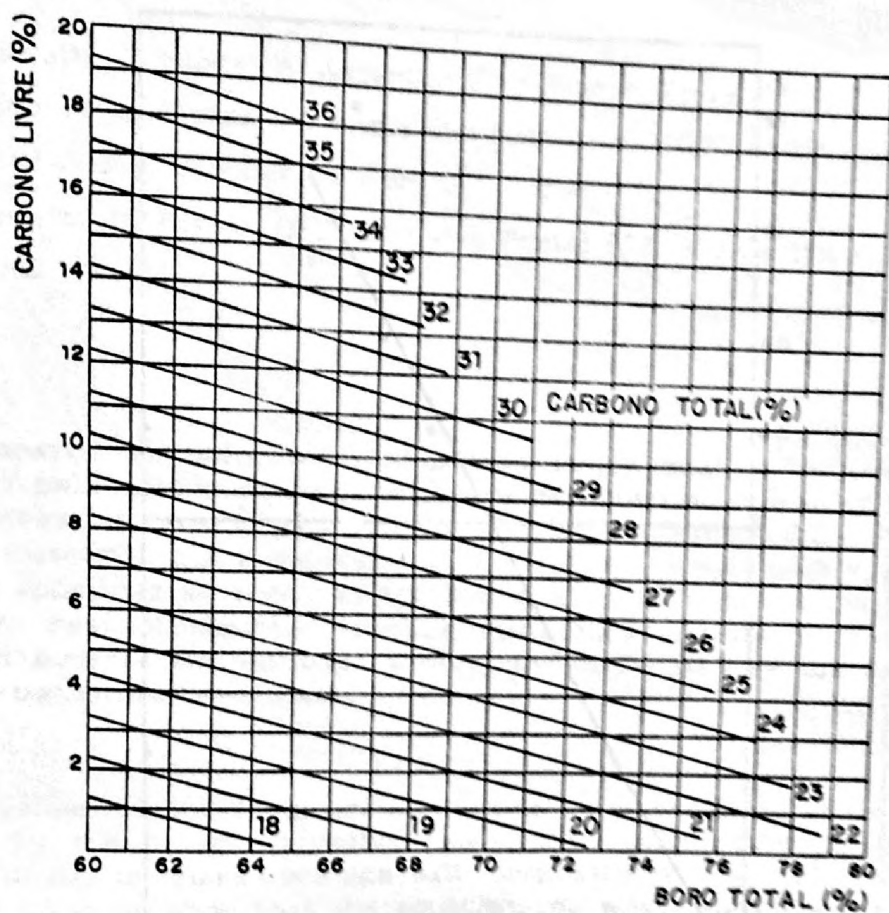


FIGURA 2 - NOMOGRAMA APRESENTADO POR LIPP PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO LIVRE EM CARBETO DE BORO.

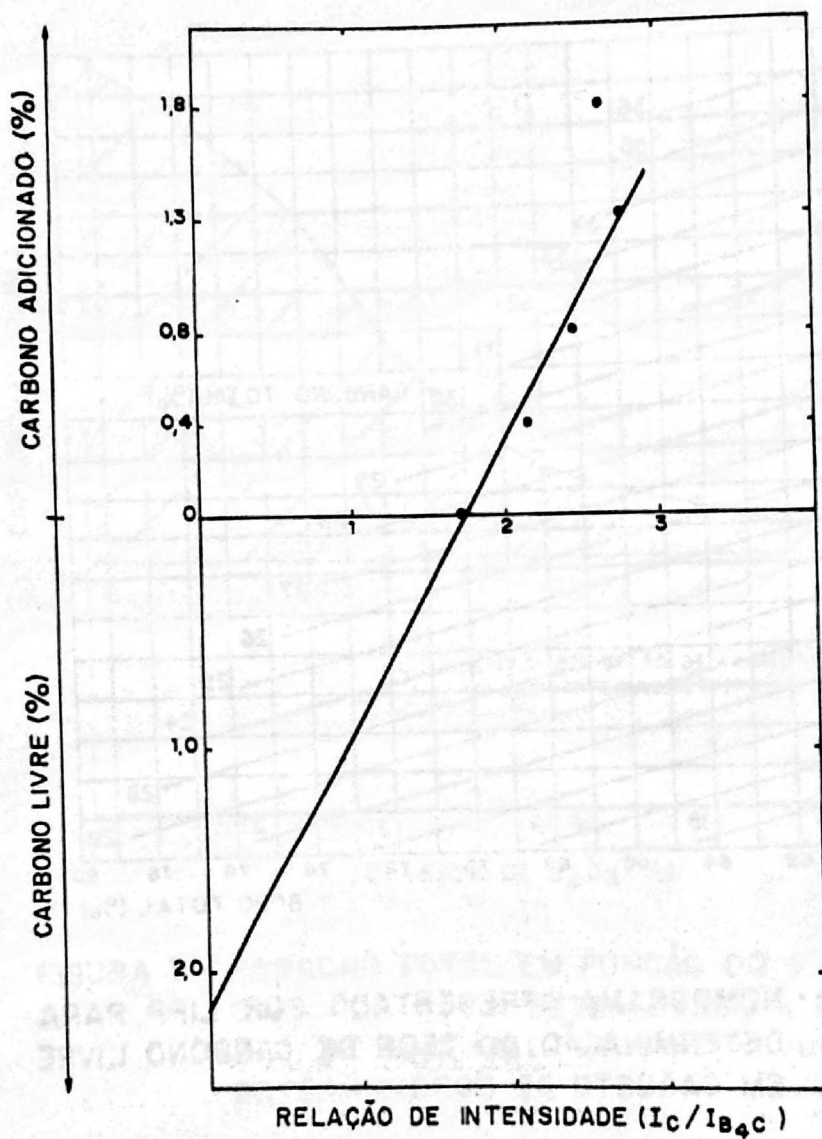


FIGURA 3 - DETERMINAÇÃO DO CARBONO LIVRE PRESENTE NO B_4C DE ACORDO COM O MÉTODO DA ADIÇÃO.