

Análise microestrutural de alumina-carbeto de boro ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_4\text{C}$)

E.E.M.Oliveira, Ana H.A.Bressiani e J.C.Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

C.P. 11049, Pinheiros, 05422-970, São Paulo, SP.

RESUMO

Para o estudo de densificação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_4\text{C}$ foram realizadas sinterizações de duas formas: I-utilizando-se forno de resistência de tungstênio e atmosfera de argônio comercial sem tratamento. II-utilizando-se forno de resistência de grafite e gás de argônio com tratamento para retirada de umidade. As sinterizações com argônio tratado resultaram em densidades superiores e menor perda de massa para todas as composições estudadas, em relação as sinterizações em forno de resistência de tungstênio e argônio sem tratamento. A caracterização microestrutural revelou que o crescimento de grãos da alumina é influenciado pela concentração e tamanho das partículas de carbeto de boro. Por microscopia eletrônica de transmissão identificou-se a fase Al_3BO_6 formada em amostras sinterizadas a temperaturas superiores a 1750°C e atmosfera sem tratamento do gás.

Palavras chave: Materiais compósitos, óxido de alumínio, carbeto de boro.

INTRODUÇÃO

Vários trabalhos têm sido publicados avaliando as características e propriedades desse compósito em ampla faixa de composição⁽¹⁻⁴⁾. Radford⁽¹⁾ estudou os efeitos das características dos pós de Al_2O_3 e B_4C de diferentes procedências sobre a densificação do compósito em várias temperaturas e atmosferas de sinterização. Lee⁽²⁾ e Melo⁽³⁾ observam que a adição de alumina auxilia na densificação do carbeto de boro. É reconhecido que as propriedades físicas dos materiais cerâmicos podem ser significativamente melhoradas pela adição de uma segunda fase. O compósito $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_4\text{C}$ vem despertando grande interesse por apresentar boas propriedades mecânicas. Liu⁽⁴⁾ demonstra que a adição de carbeto de boro a matriz de alumina melhora suas propriedades mecânicas. É conhecido entretanto que, o carbeto de boro é instável a altas temperaturas e atmosfera oxidante. Sua forte tendência a oxidação provoca a formação de óxido de boro na superfície das

ABSTRACT

The densification $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_4\text{C}$ of composite was accomplished under two conditions: I- tungsten resistance furnace in commercial argon atmosphere without gas treatment system. II- graphite resistance furnace in argon atmosphere with gas treatment for humidity removal. The sintering with gas treatment showed higher density and smaller loss of mass all composition in relation the sintering in tungsten resistance furnace without gas treatment system. Microstructural characterization also showed that grain growth of alumina matrix is greatly influenced by particle size and concentration of B_4C . Samples sintered the above temperature from 1750°C without gas treatment presented the formation of phase Al_3BO_6 which was identified by transmission electron microscopy.

Key words: Composite materials, aluminium oxide, boron carbide.

partículas, (cujo ponto de fusão é 600°C), o que pode interferir na densificação do compósito, sendo importante estudar seu comportamento em diferentes condições de sinterização. A análise microestrutural de materiais à base de Al_2O_3 e B_4C por microscopia eletrônica de varredura é complexa por envolver elementos leves, B, O e C, difíceis de serem detectados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), apenas quando da utilização de janela ultrafina. A utilização da microscopia eletrônica de transmissão é de fundamental importância para caracterização microestrutural desses materiais, uma vez que a difração eletrônica de área selecionada permite identificar fases minoritárias, não detectáveis por difração de raios X. Neste trabalho é avaliada a influência das variáveis: concentração e tamanho de partícula de B_4C , temperatura de sinterização e tratamento do gás, na densificação e microestrutura do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_4\text{C}$.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a preparação das amostras utilizou-se alumina A 16-SG da ALCOA e três pós de carbeto de boro da Elektroschmelzwerk Kempten GmbH com diferentes faixas granulométricas, os quais foram denominados de pó A (44-53 μ m), pó B (< 44 μ m) e pó C (1-7 μ m). Foram preparadas composições contendo 1, 2,5 e 6% em peso de B_4C . Para a homogeneização dos pós utilizou-se misturador tipo turbula. A compactação foi realizada em prensa uniaxial em matriz cilíndrica de 12mm e pressão de 117MPa. As sinterizações foram realizadas sob duas condições: I- Forno de resistência de tungstênio e temperaturas de 1700°, 1750° e 1800°C por 1 hora em atmosfera de argônio comercial sem tratamento prévio do gás. II- Forno de resistência de grafite no intervalo de temperatura de 1550° a 1780°C por 1 hora em atmosfera de argônio. O argônio utilizado foi do tipo comercial com sistema de tratamento do gás, este passa por cobre aquecido a 340°C, minimizando a entrada de oxigênio e umidade na atmosfera do forno. Para cada condição de sinterização incluiu-se amostra de alumina pura como referência.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando elétrons secundários, elétrons retroespalhados e imagens de raios X, em superfícies polidas e atacadas quimicamente para revelação dos contornos de grão, difratometria de raios X e difração eletrônica (MET) em amostras preparadas pela técnica de lâmina fina. Para a determinação da distribuição de tamanho de grãos da matriz de alumina utilizou-se programa Quantikov⁽⁵⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As densidades relativas obtidas nas sinterizações sem tratamento do gás são apresentadas na Tabela 1. Observou-se densidades máxima de 81,6% e mínima de 62,2%dt, referentes as amostras contendo 1% em peso de B_4C pó A, sinterizada a 1700°C e 6% em peso de B_4C pó A, sinterizada a 1800°C, respectivamente. As densidades das misturas contendo pó B são menores quando comparadas com as misturas contendo pó A com as mesmas composições, provavelmente devido ao pó B apresentar menor tamanho de partícula. Com o aumento da temperatura observa-se uma redução nos valores de densidade para todas as composições, sendo evidenciado posteriormente por microscopia óptica o início de decomposição das partículas de B_4C . A atmosfera de argônio sem tratamento promoveu um meio desfavorável à densificação. As sinterizações conduzidas em atmosfera de argônio tratado mostraram-se mais eficientes. As densidades relativas são apresentadas na Tabela 2, atingindo densidade máxima de 93,6%dt, referente a amostra contendo 1% em peso de B_4C pó A,

sinterizada a 1780°C e mínima de 64,6%dt para composição contendo 6% em peso de B_4C pó C, sinterizada a 1550°C.

Tabela 1- Densidades obtidas na sinterização sem tratamento do gás (%DT)

	Al_2O_3	Adição de B_4C (% peso)					
		A (44-53 μ m)			B (< 44 μ m)		
		1,0	2,5	6,0	1,0	2,5	6,0
ρ_T (g/cm ³)	3,98	3,96	3,92	3,84	3,96	3,92	3,84
1700°C	98,2	81,6	78,8	73,7	78,8	76,5	74,0
1750°C	98,0	80,8	76,9	72,1	79,6	73,0	68,3
1800°C	99,2	81,3	75,5	62,2	76,5	72,5	65,9

Tabela 2- Densidades obtidas na sinterização com tratamento do gás (%DT)

	Al_2O_3	Adição de B_4C (% peso)								
		A (44-53 μ m)			B (< 44 μ m)			C (1-7 μ m)		
		1,0	2,5	6,0	1,0	2,5	6,0	1,0	2,5	6,0
ρ_T (g/cm ³)	3,98	3,96	3,92	3,84	3,96	3,92	3,84	3,96	3,92	3,84
1550°C	95,1	81,2	75,8	72,4	78,5	73,2	69,5	73,8	65,8	64,6
1650°C	99,2	89,6	87,6	85,1	87,7	83,6	79,5	79,1	77,7	75,7
1730°C	98,6	88,4	84,2	77,8	84,1	79,0	73,2	80,6	73,9	67,4
1780°C	97,5	93,6	92,0	87,0	91,6	87,3	81,6	82,2	78,4	75,0

Caracterização microestrutural

A análise por difratometria de raios X permitiu a detecção somente das fases Al_2O_3 e B_4C , para todas as composições. Amostras sinterizadas a 1750° e 1800°C em atmosfera de argônio sem tratamento foram analisadas por MEV a partir de elétrons retroespalhados, foram detectados três diferentes tons de cinza, tons esses que podem ser associados a materiais com peso atômico diferente⁽⁶⁾, revelando a presença de uma nova fase denominada C. Um exemplo pode ser observado na Figura 1b, referente a amostra contendo 6% em peso de B_4C pó B, sinterizada a 1750°C. Utilizando-se imagens de raios X a partir do elemento alumínio foi possível observar a presença desse elemento na fase C, Figura 1c. Amostras sinterizadas a 1700°C não apresentaram a formação dessa fase.

A utilização de difração eletrônica de área selecionada foi de fundamental importância para a identificação dessa fase, tendo-se observada amostra contendo 6% B_4C pó B, sinterizada a 1750°C e amostra contendo 2,5% B_4C pó A, sinterizada a 1800°C. A fase C foi identificada como sendo boreto de alumínio, Al_3BO_6 com estrutura ortorrômbica. A Figura 2 apresenta, um diagrama de difração eletrônica dessa fase e a simulação obtida através do programa DIFPAT⁽⁷⁾.

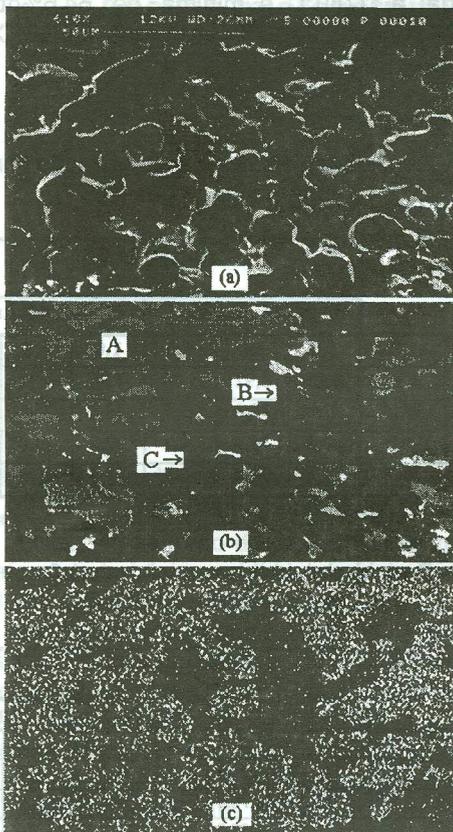


Figura 1- Amostra contendo 6% em peso de B_4C pó B sinterizada a $1750^\circ C$.

- (a) Imagem obtida a partir de elétrons secundários
- (b) Imagem obtida a partir de elétrons retroespalhados, distinguindo-se três fases presentes: (A) Al_2O_3 , (B) B_4C e (C) a fase Al_3BO_6 .
- (c) Imagem de raios X a partir do elemento alumínio indica que a nova fase (C) contém esse elemento.

Observou-se por MEV amostras sinterizadas a $1780^\circ C$ com gás tratado que nessa temperatura as partículas de B_4C começam a perder sua forma original formando forte ligação com a matriz de alumina, como pode ser visto na Figura 3a; Utilizando imagem de raios X do elemento alumínio, Figura 3b, observou-se que o grão 3 apresenta alumínio na sua composição, sugerindo que esse fato está relacionado com a alta temperatura de sinterização, pois as composições sinterizadas a $1730^\circ C$ não apresentaram esse comportamento.

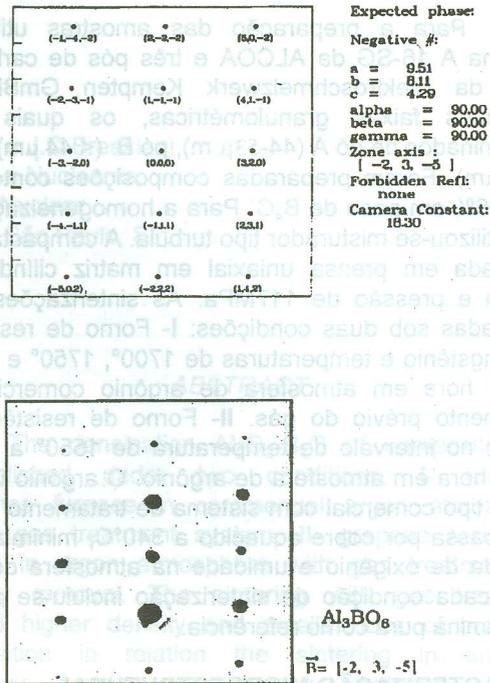


Figura 2- (a) Diagrama de difração de Al_3BO_6 obtido através do programa DIFPAT ($B = -2,3,-5$) (b) Diagrama de difração de Al_3BO_6 obtido em amostra contendo 6% em peso de B_4C pó A sinterizada a $1750^\circ C$ (negativo da imagem digitalizada).

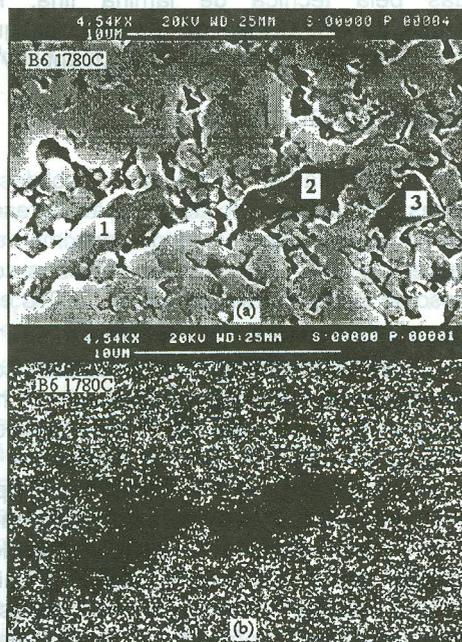


Figura 3- Micrografias de amostra contendo 6% em peso de B_4C pó B sinterizada a $1780^\circ C$
 (a) Imagem a partir de elétrons retroespalhados
 (b) Imagem de raios X do elemento alumínio.

Crescimento de grão

Para análise do desenvolvimento microestrutural observou-se alumina pura e com adições de B_4C , da série sinterizada a $1730^\circ C$ com gás tratado. Na Figura 4 é apresentada a microestrutura de Al_2O_3 pura sinterizada a $1730^\circ C$, observa-se o crescimento anormal de grãos, tamanho médio dos grãos de Al_2O_3 de $3,32\mu m$. Comparando-se com a Figura 5, nota-se que a presença de apenas 1% de B_4C reduziu o tamanho médio de grão para $1,26\mu m$. Na Tabela 3 são apresentados os resultados do tamanho médio de grão e os respectivos fator de forma de todas amostras estudadas. A presença de B_4C favoreceu o desenvolvimento de uma microestrutura mais homogênea.

Tabela 3- Resultados da determinação de tamanho médio de grão e fator de forma (F) das amostras sinterizadas a $1730^\circ C$.

Amostra	Tam. médio dos grãos de alumina (μm)	Fator de forma (F)
Al_2O_3 pura	$3,32 \pm 2,00$	0,56
A-1	$1,26 \pm 0,63$	0,92
A-2,5	$1,15 \pm 0,61$	0,91
A-6	$1,42 \pm 0,63$	0,79
B-1	$1,43 \pm 0,51$	0,73
B-2,5	$1,28 \pm 0,52$	0,78
B-6	$1,75 \pm 0,77$	0,81
C-1	$1,99 \pm 1,31$	0,77
C-2,5	$1,57 \pm 0,84$	0,71
C-6	$1,24 \pm 0,45$	0,72

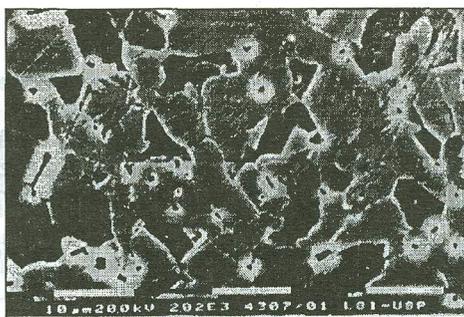


Figura 4- Superfície polida e atacada de alumina pura, observando-se crescimento anormal de grãos.

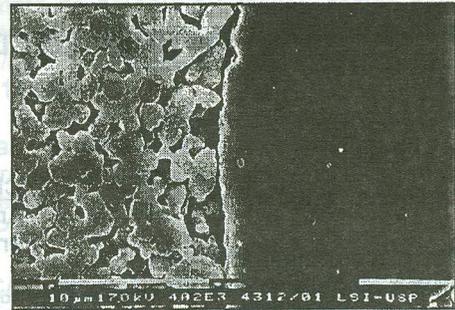


Figura 5- Micrografia de região representativa de amostra contendo 1% em peso de B_4C pó A.

CONCLUSÕES

- 1- A presença de B_4C inibe a densificação da alumina em todas as condições estudadas.
- 2- A utilização de forno de resistência de grafite em atmosfera de argônio tratado e pós de B_4C com área de superfície específica menor permitem um aumento das densidades de todas as composições estudadas e redução de perda de massa durante a sinterização.
- 3- A adição de B_4C reduz o crescimento de grão da alumina. O aumento da concentração de B_4C mostrou pouca influência no crescimento de grão, entretanto o tamanho médio de grãos aumentou com a redução do tamanho das partículas de B_4C para a mesma composição.
- 4- A fase Al_3BO_6 é observada em amostras sinterizadas a temperaturas acima de $1750^\circ C$ sem tratamento do gás. Há indicação da presença dessa fase em amostras sinterizadas a $1780^\circ C$ com gás tratado.

REFERÊNCIAS

- 1- RADFORD, K.C. "Sintering Alumina-Boron carbide Ceramics". J. of Mat. Sci., 18, 1983, p669 - 78
- 2- LEE, C. and KIM, C.H. "Pressureless Sintering and Related Reaction Phenomena of Alumina-Doped Boron Carbide". J. of Mat. Sci., 27, 1983, p6335-40.
- 3- MELO, F.C.L. e BRESSIANI, J.C. "Efeito de aditivos na sinterização de Carbetos de boro" (Tese de doutorado) IPEN - 1994, p127.
- 4- LIU, J. and OWNBY, P.D. "Boron Carbide reinforced alumina composites". J. Am. Ceram. Soc. 74[3] 1991, p674-77.
- 5- PINTO, L.C.M. "Quantificação de micropartículas com utilização de técnicas de processamento digital de imagens microestruturais. 49 Cong. Intern. de Tecn. Metal. e de Materiais, vol III p 247-52, 1995.
- 6- Williams D. B, "Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science." Pennsylvania, USA Verlag Chemie International, 1984.
- 7- CARPENTER, G. e BENKINS, L. Program to generate data and plots of electron diffraction patterns. Metals Technology Laboratory, CANMET, OTTAWA-Canadá.