

Pressatura a caldo e sinterizzazione in assenza di pressione di carburo di boro

Hot Pressing and Pressureless Sintering of Boron Carbide

F.C.L. DE MELO¹, J.C. BRESSIANI², J. VIEIRA³

Riassunto

Sono stati preparati provini a partire da carburo di boro di diversa composizione con sinterizzazione in assenza di pressione e pressatura a caldo. Si sono utilizzate le miscele C, C + B₂O₃ e C + B₂O₃ + Al₂O₃ come additivi per la sinterizzazione. Sono stati studiati gli effetti della composizione, della temperatura e della pressione sulla densità finale dei provini ottenuti.

1. Introduzione

Il carburo di boro (B₄C) è un materiale piuttosto interessante: ha alto punto di fusione, elevata durezza, basso peso specifico, buone proprietà meccaniche, alta sezione di assorbimento neutronico. Il B₄C trova applicazione principalmente nella produzione di abrasivi, utensili da taglio, armature leggere e assorbitori di neutroni.

Tuttavia, l'impiego dei componenti di B₄C è limitato dalle difficoltà di sinterizzazione, derivanti dai forti legami covalenti. La produzione di componenti di B₄C ad alta densità con pressatura a caldo richiede l'utilizzo di polveri pure e fini (<

1. Centro Técnico Aeroespacial - IAE - AMR, São José dos Campos (Brasil)

2. Inst. de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP, São Paulo (Brasil)

3. Dep. de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Univ. de Aveiro (Portugal)

Abstract

Compacts through pressureless sintering and hot pressing were produced from three compositions of boron carbide. C, C + B₂O₃ and C + B₂O₃ + Al₂O₃ mixtures were used as sintering aids. The effect of composition, temperature and pressure on the final density of obtained compacts was studied.

1. Introduction

The boron carbide (B₄C) is an interesting material with high melting point, very high hardness, low specific weight, good mechanical properties and high neutron absorption cross-section. The main applications are as abrasives, cutting tools, lightweight armors and neutron absorber.

Moreover the use of B₄C components is limited by sintering difficulties due to the strong covalent bondings. The production of high density B₄C components by hot pressing requires pure and fine powders (< 2 μm), high temperature (2100-2200 °C) and a pressure range between 30-40 MPa within a pressing step from 15 up to 45 min in graphite die^[1]. An alternative way is the use of sintering aids to allow a high degree of densification within the temperature range of 1750-1900 °C^[2,3].

Small size and simple shape component may be obtained by hot pressing. More complicated sizes and shapes, require

2 μm), elevate temperature (2100-2200 °C), pressioni da 30 a 40 MPa in stampi di grafite^[1] con tempi di pressatura da 15 a 45 min. In alternativa, si possono impiegare degli additivi nella sinterizzazione, che consentano un grado di densificazione elevato nell'intervallo di temperatura 1750-1900°C^[2,3].

Con pressatura a caldo si possono ottenere componenti di piccola dimensione e di forma semplice. Dimensioni e forme più complicate più complicate richiedono, per la formazione dei provini tecniche diverse seguite da sinterizzazione in assenza di pressione.

La sinterizzazione in assenza di pressione del B_4C risulta affidabile solamente impiegando additivi come Al, Mg, TiB, AlF, Ni, Fe, Cu e Be_2C ^[3,6]. Tuttavia, i risultati migliori si sono ottenuti con il carbonio prodotto per pirolisi "in situ" di resina fenolica (Novolac - resina fenolformaldeide)^[7,10], in cui si è raggiunta una densità teorica del 98% a 2150 °C in atmosfera di argon.

Questo lavoro illustra sia uno studio sulla pressatura a caldo di B_4C nell'intervallo di temperatura 1700-1850 °C, sia sulla sinterizzazione in assenza di pressione nell'intervallo di temperatura 1750-2200 °C con l'utilizzo di ossido di alluminio e carbonio ed ossido di boro come additivi. È stato così possibile raggiungere un grado di densificazione superiore al 96%. La caratterizzazione dei corpi ceramici ottenuti è stata effettuata con diffrazione a raggi X, microscopia ottica ed elettronica a scansione e prove di microdurezza Vickers.

2. Materiali e metodi

Per questo lavoro sono stati utilizzati i seguenti materiali:

- polvere di B_4C F1200 prodotta da "Hermann C. Starck", con area superficiale specifica di 7,9 m^2/g ;
- B_2O_3 P.A. della "Merck";
- Al_2O_3 della "Union Carbide" con area superficiale specifica di 9,1 m^2/g ;
- Resina Fenolica (Novolac) di "Alba Industrias Quimicas" S.A.

Le relative composizioni sono riportate in Tab. I.

La resina è stata innanzitutto disciolta in acetone, poi alla soluzione è stata aggiunta polvere di B_4C . La sospensione ottenuta è stata riscaldata fino a 40 °C sotto agitazione; inoltre

different techniques for the compact formation followed by pressureless sintering.

The reliability of pressureless sintering of B_4C is only possible with sintering aids such as Al, Mg, TiB, AlF, Ni, Fe, Cu and Be_2C ^[3,6]. Nevertheless the best results were obtained with carbon produced from "in situ" pyrolysis of phenolic resin (Novolac type phenol-formaldehyde resin)^[7,10] where 98% of the theoretical density was achieved at 2150 °C under argon atmosphere.

The present work comprises a study regarding to the hot pressing of B_4C in the temperature range of 1700-1850 °C and also pressureless sintering within the temperature range of 1750-2200 °C with carbon aluminium oxide and boron oxide as sintering aids. It was possible, in fact, to achieve a densification degree greater than 96%. The characterization of the final ceramic body was performed through X-ray diffraction, both optical and scanning electron microscopy and Vickers microhardness testing.

2. Materials and methods

For this work B_4C F1200 powder manufactured by "Hermann Starck", with specific surface area 7,9 m^2/g ; B_2O_3 P.A. from "Merck", Al_2O_3 (Union Carbide) with 9,1 m^2/g and phenolic resin (Novolac) from "Alba Industrias Quimicas S.A.", were used.

The studied compositions are listed in Table I.

The resin was first of all dissolved in acetone and B_4C powder was added to this solution. The obtained suspension was then heated up to 40 °C under stirring. Further granulation was performed before specimens preparation. The manufacture of compact was conducted according to the following:

- Composition BC-01
- Specimens with 4x5x40 mm
- Uniaxial pressing under 40 MPa
- Cold isostatic pressing under 300 MPa

The cure of the phenolic resin was performed in an oven, followed by a carbonization step at 1000 °C under argon atmosphere.

A composition BC-01 was also studied.

e miscelato con B_2O_3 o $B_2O_3 + Al_2O_3$ in modo da ottenere le relative composizioni BC-02 e BC-03. Dalle composizioni BC-03 sono stati ricavati provini simili a quelli suddetti e sono stati impiegati in studi sulla sinterizzazione in assenza di pressione.

Le condizioni per la preparazione sono state le medesime impiegate per il BC-01, ma in questo caso è stato aggiunto il 4% di alcool polivinilico. La sinterizzazione è stata effettuata in un forno elettrico con elementi riscaldanti in grafite in atmosfera di argon in un intervallo di temperatura 1700-2200 °C.

Sono stati preparati pellets cilindrici di 25 mm di diametro e 5 mm di altezza, con pressatura a caldo in stampi di grafite e riscaldamento per induzione con temperature da 1700 fino a 1850 °C.

La superficie interna dello stampo, i distanziatori ed anche i punzoni in grafite sono stati ricoperti con una sospensione alcolica di nitrato di boro per evitare reazioni con la grafite. La temperatura è stata controllata con un pirometro ottico con precisione di ± 10 °C.

Lo studio della cinetica di sinterizzazione è stato eseguito con l'aiuto di un microcomputer, utilizzando tecniche dilatometriche di pressatura a caldo, che hanno permesso l'acquisizione diretta dei dati di deformazione in funzione sia del tempo, sia della temperatura.

La caratterizzazione dei corpi sinterizzati è stata effettuata con diverse tecniche: determinazione della densità (metodo di Archimede); le fasi risultanti con diffrazione a raggi X; lo studio della microstruttura con microscopia ottica e SEM; prove di microdurezza Vickers sulla superficie levigata.

3. Risultati e discussione

3.1 Sinterizzazione in assenza di pressione

In Tab. II sono riportate le temperature di sinterizzazione per le composizioni BC-01, BC-02 e BC-03. Il provino BC-01 mostra una lieve tendenza a densificare a temperature inferiori a 2100 °C. Tuttavia questa tendenza aumenta rapidamente fra 2100 e 2200 °C e corrisponde a densità teorica del 97%.

I provini di composizione BC-02 e BC-03 mostrano una lieve tendenza a densificare a temperature inferiori a 1950 °C. I provini BC-02 fondono a 2100 °C e, dai provini BC-03, si ottiene un materiale con densità teorica del 90,5%.

In Fig. 1 si osserva la microstruttura del provino BC-01 sinterizzato a 2200 °C, che presenta dimensione dei grani uniforme, con diametro medio intorno a 7 μ m. Non si è riscontrata una crescita eccessiva dei grani. Le diffrazioni a raggi X dei provini sinterizzati BC-01 e BC-02 mostrano la presenza di B_4C e grafite. Nel provino BC-03 invece, si è rilevata, oltre al suddetto composto, anche la presenza di Al_2O_3 . Anche per questo provino si è osservata la formazione della fase $Al_{18}B_4O_{33}$ per le basse temperature fino a 1700 °C. Questa fase non sussiste nei provini cotti a temperature superiori.

further sintering process while the rest was crushed, milled and mixed with B_2O_3 or B_2O_3 plus Al_2O_3 in such a way to obtain both compositions BC-02 and -BC-03 respectively. Similar specimens to the above mentioned were produced with compositions BC-03 for pressureless sintering studies. The preparation condition was the same as the one used for BC-01, but in the present case polyvinyl alcohol 4% was added. The sintering step was performed in an electric furnace with graphite heating elements under argon atmosphere and temperature range between 1700-2200 °C.

Cylindrical pellets with 25 mm in diameter x 5 mm height were produced by hot pressing in graphite dies and induction heating with the temperature range from 1700 up to 1850 °C. The internal surface of the die, the spacers and also the graphite punches were painted with an alcoholic suspension of boron nitride to avoid reactions with graphite. The temperature control was monitored by an optical pyrometer within the accuracy of ± 10 °C.

Dilatometric hot pressing techniques were employed with direct data acquisition of deformation regarding to both functions time and temperature, for sintering kinetic investigation, with the help of a microcomputer.

The characterization of the sintered bodies was performed by density determination (Archimedes method); the resulting phases by X-ray diffraction; microstructural studies by both optical microscopy and SEM; the Vickers microhardness testing was performed on polished surface.

3. Results and discussion

3.1 Pressureless sintering

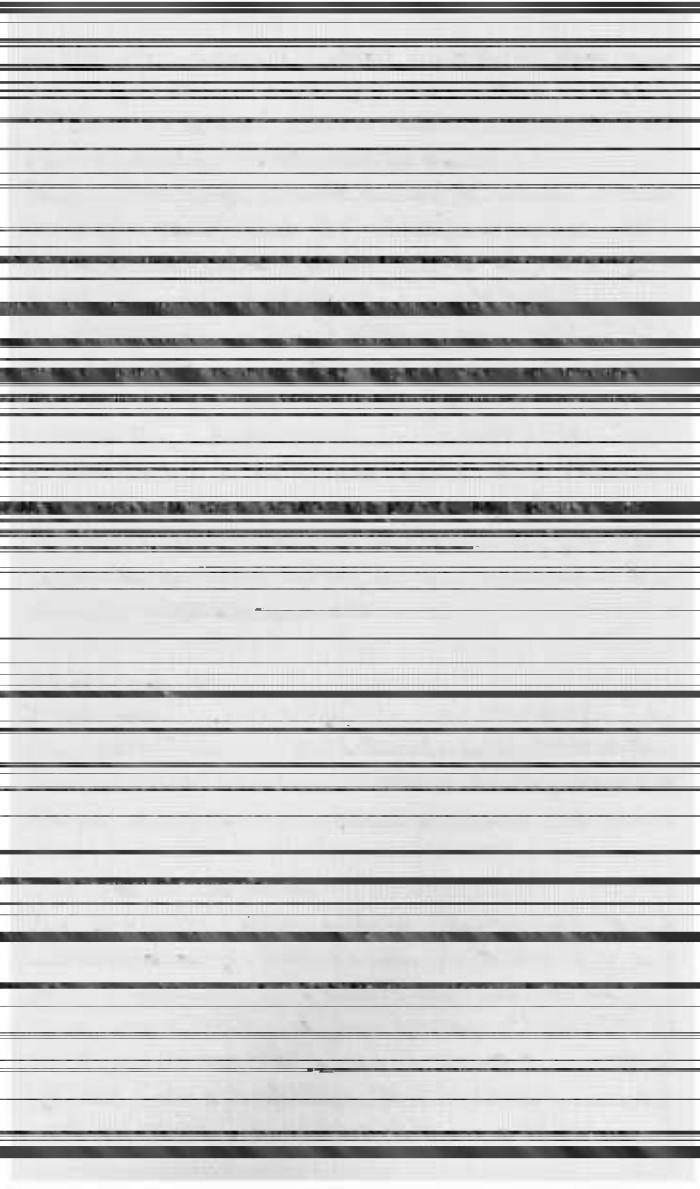
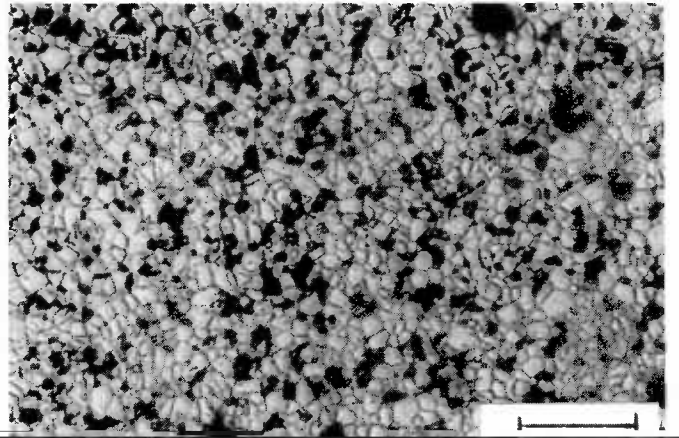
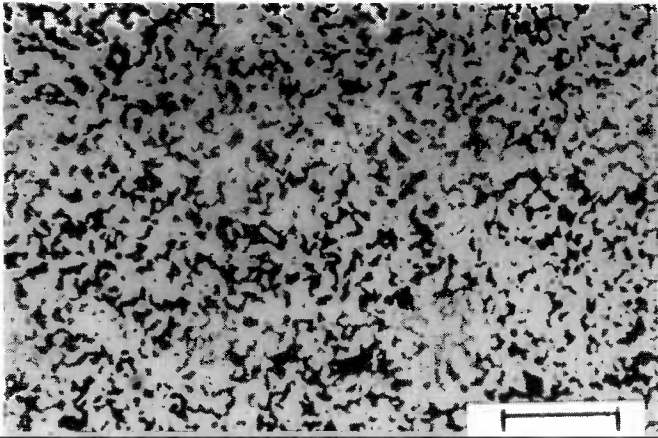
The sintering temperatures of compositions BC-01, BC-02

Tab. II - Variazione della densità relativa correlata sia alla composizione, sia alle condizioni di pressatura in assenza di atmosfera.

Variation of relative density regarding to both composition and pressureless sintering conditions.

Sintering conditions (°C/60min)	Compositions (% T.D.)		
	BC-01	BC-02	BC-03
1700	—	61	62.7
1900	—	—	—
1950	61.0	76.0	75.6
2000	—	84.0	90.4
2100	73.0	fused	—
2200	97.0	—	—

T.D. = Theoretical Density



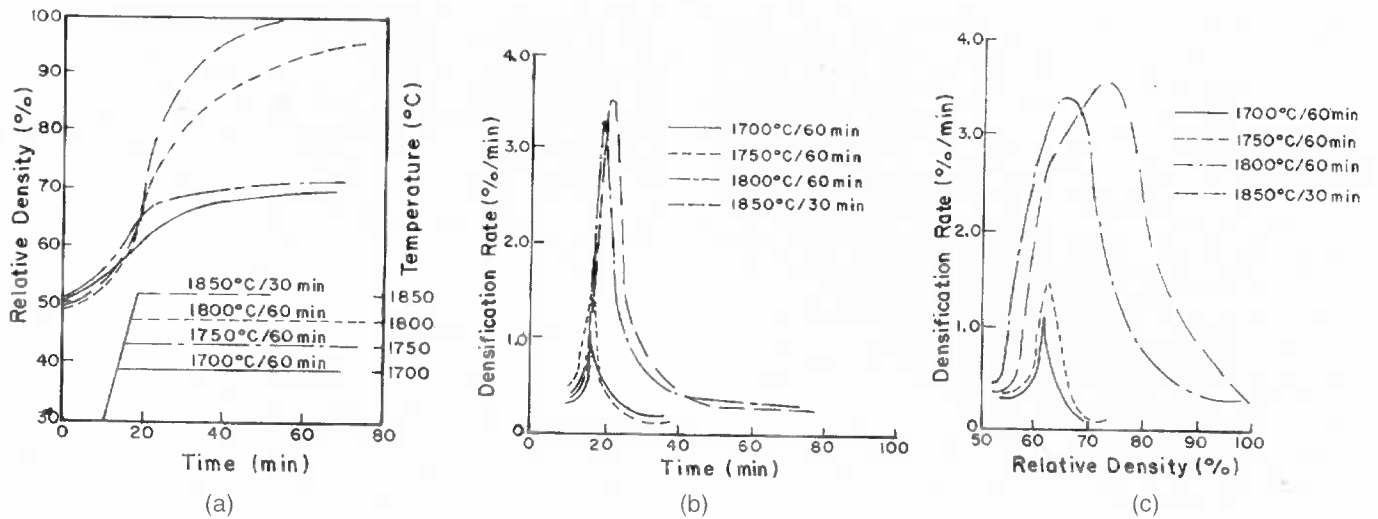


Fig. 3 - Influenza della temperatura sulla pressatura a caldo del provino BC-03. (a) densità relativa in funzione del tempo; (b) velocità di densificazione in funzione del tempo; (c) velocità di densificazione in funzione della densità relativa.
Effect of temperature on hot pressing BC-03 material. (a) relative density vs. time; (b) densification rate vs. time; (c) densification rate vs. relative density.

a 1800 °C. In Fig. 2 si può osservare una lieve tendenza alla densificazione sia per la polvere B₄C tal quale sia per il provino BC-03, per entrambi i quali si raggiunge una densità teorica pari al 96%. A seguito di questi risultati, il provino di composizione BC-03 è stato utilizzato per determinare l'influenza della pressione e della temperatura sulla tecnica della pressatura a caldo.

3.2.2 Influenza della temperatura

L'influenza della temperatura sulla densità finale dei provini BC-03 è stata verificata per la pressione di 20 MPa.

La Fig. 3(a) evidenzia una densificazione trascurabile a temperature fino a 1750 °C. A 1850 °C, invece, la densificazione del provino sinterizzato diviene rapida. Le figure 3(B) e 3(C) mostrano rispettivamente che la velocità massima di densificazione si ha all'inizio della fase di ogni trattamento termico e cresce all'aumentare della temperatura.

In Fig. 4 sono evidenti sia la superficie di frattura risultante, sia l'evoluzione della densificazione; inoltre si nota la piccola porosità residua nei materiali sinterizzati trattati a 1800 °C/60

was achieved. According to these results BC-03 composition was used to determine the influence of pressure and temperature on hot pressing technique.

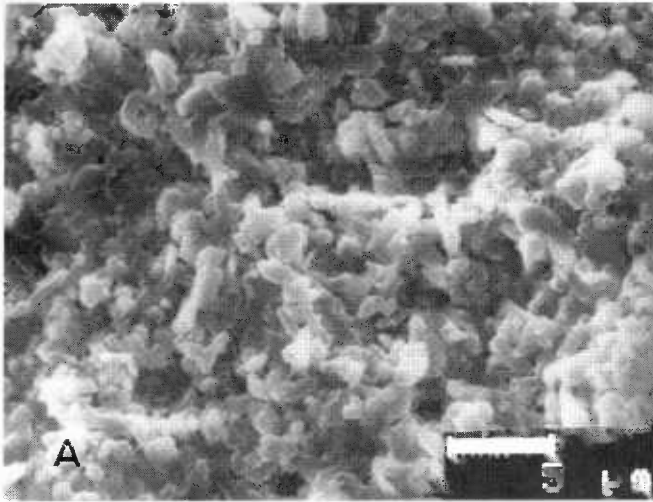
3.2.2 Effect of temperature

The influence of temperature on final density of BC-03 compacts was verified for the pressure of 20 MPa.

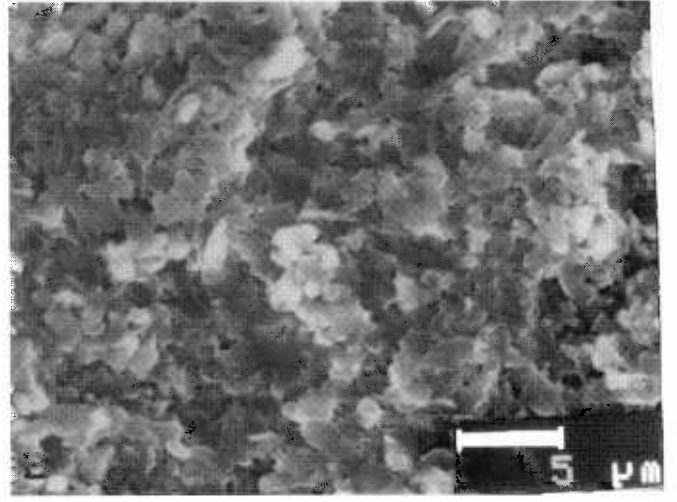
Figure 3(A) shows a negligible densification for temperatures up to 1750 °C. The quick densification of sintered compact at the temperature of 1850 °C is shown. Both figures 3(B) and 3(C), show respectively the densification velocity occurs within the starting of the step for each thermal treatment and it increases when the temperature increases.

The resulting fracture surface can be seen on Figure 4, where the densification evolution is clearly observed. The small residual porosity in sintered materials treated at 1800 °C/60 min and 1800 °C/30 min, is also observed.

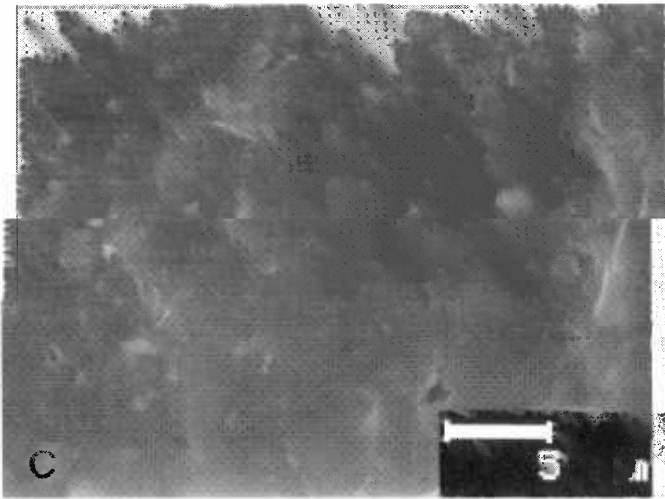
3.2.2 Effect of pressure



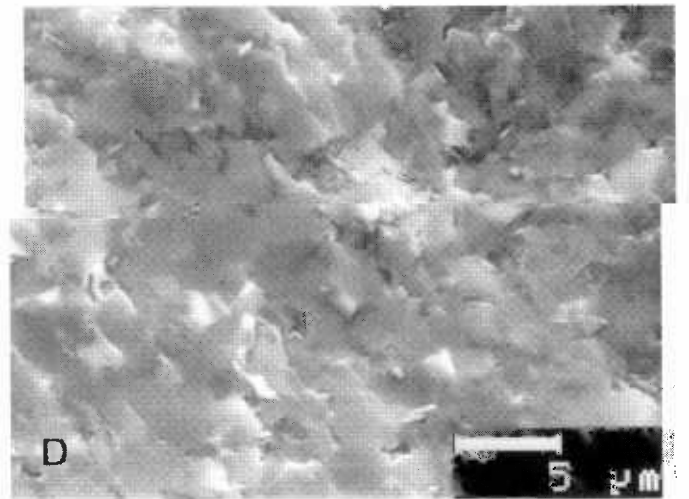
(a)



(b)



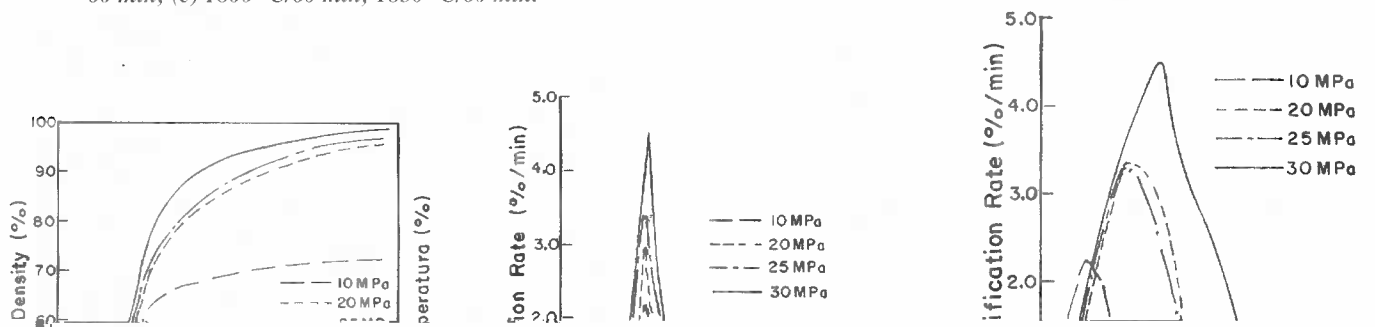
(c)



(d)

Fig. 4 - Micrografie al SEM della superficie di frattura. Influenza della temperatura sulla pressatura a caldo del provino BC-03: (a) 1700 °C/60 min; (b) 1750 °C/60 min; (c) 1800 °C/60 min; 1850 °C/60 min.

SEM micrograph of fracture surface. Effect of temperature on hot pressing BC-03 composition: (a) 1700 °C/60 min; (b) 1750 °C/60 min; (c) 1800 °C/60 min; 1850 °C/60 min.



la velocità massima si ha fra le densità più elevate.

La Fig. 6 mostra le superfici di frattura dei materiali pressati a caldo a 10, 20, 25 e 30 MPa. L'effetto sulla densità finale di una bassa pressione di formatura equivale a quello di una bassa temperatura, ma la dimensione dei grani è maggiore. Nei provini preparati a 20, 25 e 30 MPa è stata osservata una bassa porosità residua.

La superficie levigata ed attaccata elettroliticamente del provino ottenuto a 20 MPa (Fig. 7), mostra dimensioni dei grani minori rispetto al provino sinterizzato in assenza di pressione (Fig. 1(B)). Anche la morfologia del grano è diversa: rivela infatti una forma allungata.

3.3 Determinazione della microdurezza

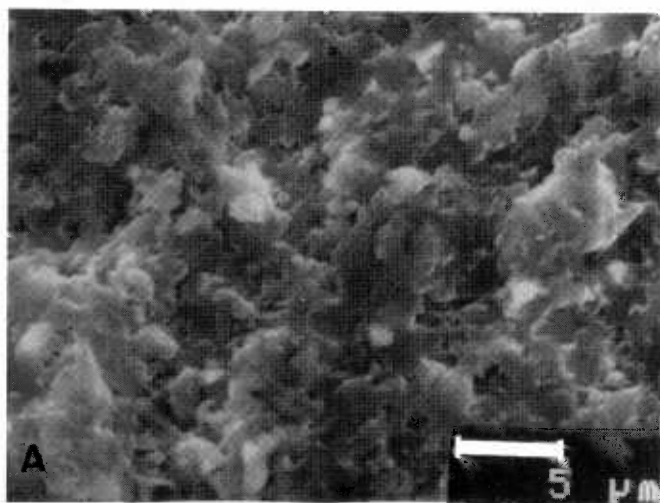
Sono state effettuate indentazioni Vickers sulle superfici levigate, con 2000 g di carico per 15 secondi. Dai risultati riportati in Tab. III, si evince che la durezza aumenta con la densificazione. I provini BC-03 pressati a caldo mostrano una

equivalente to a low temperature on final density but the grain size is larger. Small residual porosity was observed in the specimens manufactured under 20, 25 and 30 MPa.

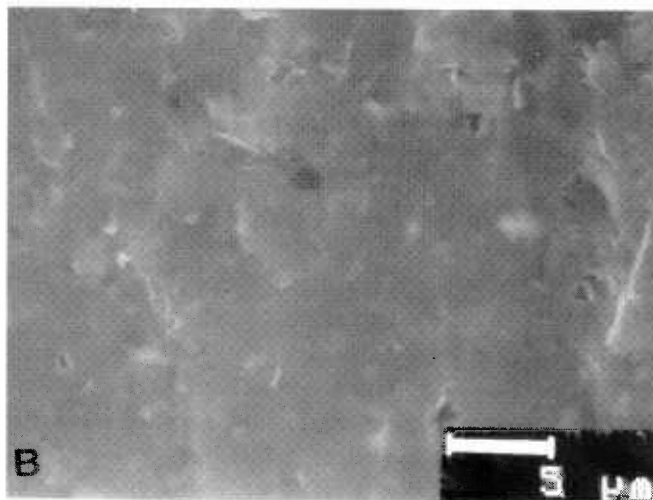
The polished and electrolytically etched surface of the specimen obtained under 20 MPa (Figure 7) shows a grain size smaller than the other pressureless sintered (Fig. 1(B)). The grain morphology is also different, with an elongated shape.

3.3 Microhardness determination

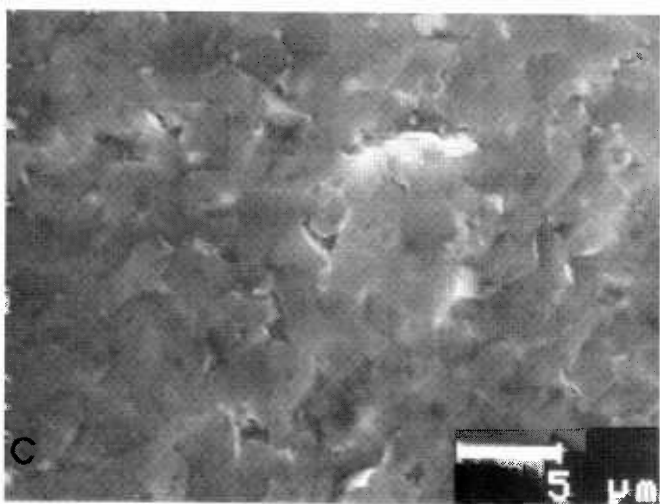
Vickers microhardness indentations with 2000 g load were carried out on polished surfaces during 15 seconds. The results are listed in Table III which shows that the hardness increase with the densification. The hot-pressed compact of BC-03 composition possesses higher hardness than the pressureless sintered material of BC-01 composition.



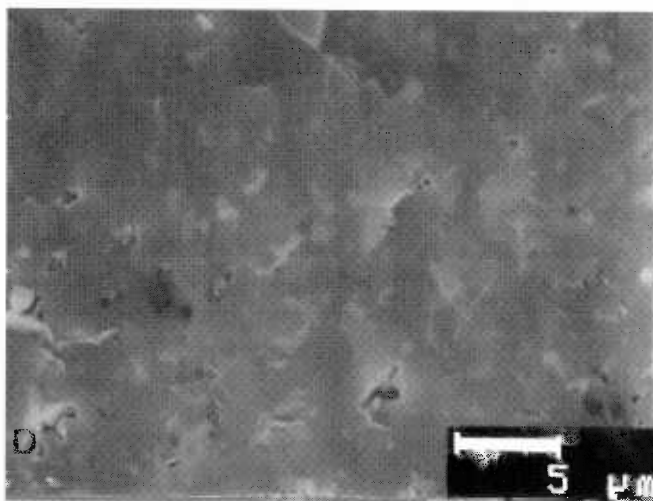
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6 - Micrografie al SEM della superficie di frattura. Influenza della pressione sulla pressatura a caldo del provino BC-03: (a) 10 MPa; (b) 20 MPa; (c) 25 MPa; (d) 30 MPa.

SEM micrograph of fracture surface. Effect of pressure on hot pressing BC-03 composition: (a) 10 MPa; (b) 20 MPa; (c) 25 MPa; (d) 30 MPa.

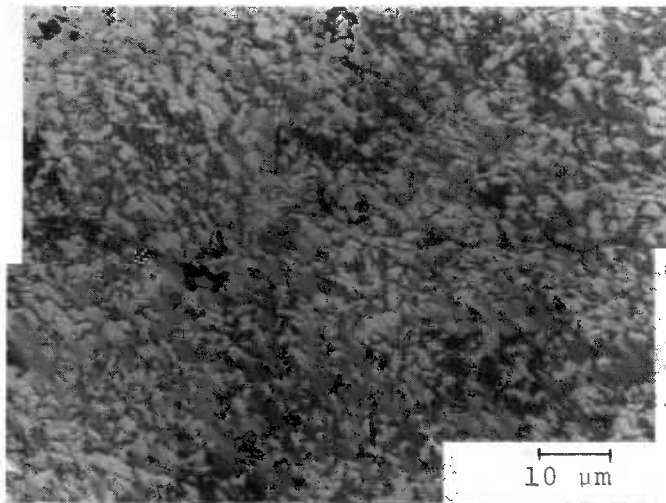


Fig. 7 - Micrografia ottica. Superficie levigata ed attaccata elettroliticamente del provino BC-03, pressato a caldo a 20 MPa e 1800 °C/60 min.

Optical micrograph. Polished and electrolytically etched surface of BC-03, hot pressed under 20 MPa and 1800 °C/60 min.

durezza maggiore rispetto ai provini BC-01 sinterizzati in assenza di pressione.

4. Conclusione

Da quanto esposto si possono trarre le seguenti conclusioni:

- Come già rilevato da altri autori, il carbonio favorisce la sinterizzazione del carburo di boro e, solamente con questo elemento, esso può raggiungere densità teorica al 97%, utilizzando come metodo di formatura la sinterizzazione in assenza di pressione. Con additivazioni di B_2O_3 e $B_2O_3 + Al_2O_3$ la temperatura di sinterizzazione diminuisce attorno ai valori di 2100 °C.
- Le temperature della pressatura a caldo sono fortemente legate alla densità finale. Per sinterizzazione a 1850 °C/30 min, si può raggiungere densità teorica superiore al 96%. La stessa conclusione può essere tratta per la pressione, tenendo conto del fatto che temperature e pressioni elevate rappresentano un processo costoso.
- L'influenza della pressione e della temperatura sulla velocità di densificazione suggeriscono che la sinterizzazione in fase liquida è avviene con un meccanismo di riarrangiamento.
- Le misure di microdurezza hanno dimostrato l'efficacia degli additivi di sinterizzazione impiegati per i provini BC-03. Sul materiale pressato a caldo a 1850 °C si sono ottenuti valori intorno a 3700 kgf/mm².

Tab. III - Microdurezza correlata alla densità relativa dopo sinterizzazione.

Microhardness regarding to the relative density after sintering.

Material	Relative density (%)	Micro-hardness
BC-03* (1700 °C/60 min)	70.0	120
BC-03 (1750 °C/60 min)	72.0	160
BC-03 (1800 °C/60 min)	96.0	2700
BC-03 (1850 °C/60 min)	96.2	3700
BC-03** (2200 °C/60 min)	97.0	2100

* Hot pressed material

** Pressureless sintered material

4. Conclusion

From this work the following conclusions can be stated:

- As previously noticed by other authors, the carbon promotes the sintering of boron carbide and with this element, alone, it may achieve 97% of the theoretical density using pressureless sintering method. The sintering temperature decreased around , when B_2O_3 and $B_2O_3 + Al_2O_3$ were added.
- The hot-pressing temperatures are strongly related with the final density. Within the sintering condition of 1850 °C/30 min can be achieved more than 96% of the theoretical density. The same conclusion may be in terms of pressure considering that elevated temperatures and pressures mean an expensive process.
- The influence of both pressure and temperature on densification velocity suggests that a liquid phase sintering is occurring with a rearrangement mechanism.
- The microhardness measurements demonstrate the efficiency of the employed sintering aids on BC-03 composition. Values around 3700 kgf/mm² were achieved on a 1850 °C hot-pressed material.

References

- [1] THEVENOT, F., Boron Carbide - A Comprehensive Review. *J. Euro. Ceram. Society*, 6 (1990) 205225.
- [2] TELLE, R. AND PETZOW, G., Mechanisms in the Liquid - Phase Sintering of Boron Carbide with Silicon Based Melts. *Mater. Sci. Monogr.* 38A (1987) 96173.
- [3] VASILOS, T. AND DUTTA, S.K., Low Temperature Hot-Pressing of Boron Carbide and its Properties. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 53 (1973) 453-454.
- [4] STIBBS, D.; BROWN, C. AND THOMPSON, R., U.S. Patent 3, 749, 571, 1973.
- [5] LANGE, R.G. AND MUNIR, Z.A., Sintering of Pure and Doped Boron Carbide. *Mater. Sci. Res.*, Vol. 13, Ed. by G.C. Kuczinski. Plenum Press, N.Y., 1980.
- [6] SCHWETZ, K. AND GRELLNER, W., The Influence of Carbon on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide. *J. Less Common Met.*, 82 (1981) 37-47.
- [7] DOLE, S.L. AND PROCHAZSKA, S., Densification and Microstructure Development in Boron Carbide. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 6(1985) 1151-60.
- [8] BOUGOIN, M.; THEVENOT, F.M; DUBOIS, J. AND FANTOZZI, G., Synthèse et Caractérisation de Céramiques Denses en Carbure de Bore. *J. Less Common. Met.*, 114 (1985) 257-71.
- [9] PROCHAZSKA, 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.
- [10] BOUGOIN, M. AND THEVENOT, F., Pressureless Sintering of Boron Carbide with and Addition of Polycarbosilane. *J. Mater. Sci.*, 22 (1987)
- [11] BROOK, R.J.; GILBERT, E.; HIND, D. AND VIEIRA, J., Hot Pressing Dilatometry in the Study of Sintering Mechanisms. *Mater. Sci. Monogr.*, 14 (1982) 585-590.