

Obtenção de carbeto de boro (B_4C) por redução carbotérmica do óxido de boro (*)

ANGELA REGINA MATTOS DE CASTRO
Coordenadoria para Projetos Especiais Copesp/CNSP
Caixa Postal 11253
01000 São Paulo SP
JOSÉ OCTÁVIO ARMANI PASCHOAL
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Ipen/Cnen/SP
Caixa Postal 11049
05347 São Paulo SP



ABSTRACT

Boron carbide synthesis by carbothermic reduction of boron oxide

Boron carbide (B_4C) is a ceramic material of technological application due to its extreme hardness and high chemical as well as thermal stability. Some parameters of the process for obtaining B_4C by carbothermic reduction of B_2O_3 have been determined. The starting powders and the final products have been analysed by chemical, spectrographic and X-ray diffraction methods. The results show that the B_4C obtained by the carbothermic reduction process is suitable for applications with a definite determination of the free carbon content.

INTRODUÇÃO

O carbeto de boro — B_4C — é um material cerâmico que, pelas suas propriedades e baixo custo, tem sido utilizado em vários campos da tecnologia, principalmente como material abrasivo, como material absorvedor de nêutrons e como insumo para síntese de outros compostos de boro (1-3).

O carbeto de boro apresenta-se sob a forma de um pó preto que cristaliza no sistema romboédrico, cuja célula unitária consiste de 15 átomos, com 12 átomos de boro situados no vértice de um icosaedro, sendo, desta maneira, $B_{12}C_3$ a fórmula molecular do composto (4).

Existem na literatura diferentes versões do diagrama de equilíbrio do sistema boro-carbono (3-6). Há, porém, uma boa concordância quanto à existência do carbeto de boro com grande desvio da estequiometria. As diferentes composições podem resultar da substituição de átomos de boro por carbono e vice-versa ou da formação de intersticiais (7). As propriedades do carbeto de boro podem ser afetadas quando ocorre um acentuado desvio da estequiometria.

O carbeto de boro apresenta uma elevada dureza (a terceira da natureza) sendo comumente empregado como abrasivo em pó substituindo, em alguns casos, o diamante (2,8).

O carbeto de boro apresenta também, uma alta seção de choque de captura de nêutrons, o que permite sua utilização na tecnologia nuclear em barras de segurança, de controle e de blindagem dos reatores. Esta propriedade, de absorção de nêutrons, é devido ao isótopo de boro de massa 10, presente em cerca de 20% no boro natural (6).

(*) Trabalho apresentado ao 32.º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal/RN, abril de 1988.

Outra importante propriedade do carbeto de boro é o seu alto ponto de fusão que é da ordem de $2450^\circ C$ (2). Apresenta, ainda, grande resistência à reagentes químicos, sendo um dos compostos mais estáveis quimicamente (5).

Dada a importância tecnológica do carbeto de boro e tendo em vista que este composto ainda não é fabricado no Brasil, procurou-se neste trabalho otimizar um processo de obtenção de carbeto de boro.

Na literatura são citados alguns processos que podem ser empregados para a obtenção de pó de carbeto de boro (2,3,6,9). No presente trabalho procurou-se otimizar o processo de redução carbotérmica do óxido de boro, de acordo com a seguinte reação:



O pó de carbeto de boro obtido foi caracterizado por diferentes técnicas como análises química via úmida e espectrográfica, difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias-Primas Utilizadas: Neste trabalho utilizou-se carbono na forma de grafita, fornecida pela firma Babcock & Wilcox e óxido de boro preparado por desidratação a partir do ácido bórico.

Preparação das Amostras: As amostras, na forma de pastilhas, foram preparadas variando-se a composição da mistura dos reagentes desde a composição estequiométrica (de acordo com a reação (1)) até a adição, em diferentes concentrações de excesso de óxido de boro. A composição das misturas estudadas são apresentadas na Tabela 1.

As amostras foram colocadas em um cadinho de grafita e submetidas ao aquecimento indutivo em temperatura aproximada de $1700^\circ C$ por um período de quinze (15) minutos.

Métodos de Caracterização: Para a identificação do composto formado e determinação das intensidades relativas (I_{B_4C}/I_C) foi empregada a técnica de difração de raios-X. O aparelho utilizado foi o de marca Rigaku Denki, modelo SG-8 com tubo de cobre e filtro de níquel.

O teor de boro total foi determinado por análise química via úmida (10) e o teor de carbono total pelo analisador de carbono e enxofre, modelo CS-244 da marca Leco.

As impurezas presentes no produto final foram determinadas pela análise espectrográfica utilizando-se o espectrógrafo de emissão da marca Jarrell-Ash.

A caracterização morfológica do pó de carbeto de boro foi realizada pelo microscópio eletrônico de varredura modelo Stereoscan S-4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A otimização do processo de obtenção de carbeto de boro por redução carbotérmica do óxido de boro está fortemente ligada ao controle do teor de carbono livre presente no produto após reação. Isto ocorre, principalmente, devido à grande volatilização do óxido de boro em altas temperaturas (6,11). Da literatura (3,6,9) sabe-se que a reação entre o óxido de boro e carbono é termodinamicamente possível em temperaturas acima de $1500^\circ C$. Nestas temperaturas, a perda de óxido de boro por volatilização é bastante acentuada, acarretando a formação de B_4C com altos teores de carbono livre.

De uma maneira geral, o carbono livre está sempre presente em pequenas quantidades, como impureza, no B_4C comercial. Segundo Copeland e colaboradores (7), teores elevados de carbono livre podem afetar as propriedades físicas do B_4C , atuando como descontinuidades e induzindo trincas. Portanto, o controle do teor de carbono livre é fundamental na otimização do processo de obtenção de carbeto de boro.

Nos ensaios realizados neste trabalho, procurou-se controlar o teor de carbono livre no B_4C adicionando-se um excesso de óxido de boro em relação à composição estequiométrica definida pela reação (1).

Após o aquecimento à $1700^\circ C$, as amostras apresentadas na Tabela 1 foram caracterizadas por difração de raios-X. Identificou-se, por esta técnica, a formação de B_4C contendo carbono livre, em diferentes teores, para todas as amostras testadas. A Figura 1 apresenta o difratograma relativo à amostra 5, onde são identificados os picos característicos do composto B_4C e aquele correspondente ao carbono livre na forma de grafita.

A relação entre as intensidades dos picos de B_4C e de grafita

TABELA I — Composição das amostras para obtenção de B_4C em forno de indução.

Amostra	1	2	3	4	5
Composição da mistura					
Excesso de B_2O_3 em relação à composição estequiométrica (%)	0	40	75	100	125
Massa de B_2O_3 (g)	15,0	14,0	17,5	20,0	22,5
Massa de grafita (g)	9,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Massa total (g)	24,0	20,0	23,5	26,0	28,5

TABELA II — Resultados da redução carbotérmica do óxido de boro

Amostra	Excesso de B_2O_3 (%)	I_{B_4C}/I_C	Boro total (%)	Carbono total (%)	Rendimento (%)
1	0	0,11	34,15	62,12	88,3
2	40	0,21	45,86	46,26	84,0
3	75	0,51	71,66	29,18	62,7
4	100	1,77	70,68	26,47	58,5
5	125	3,58	77,23	22,44	56,3

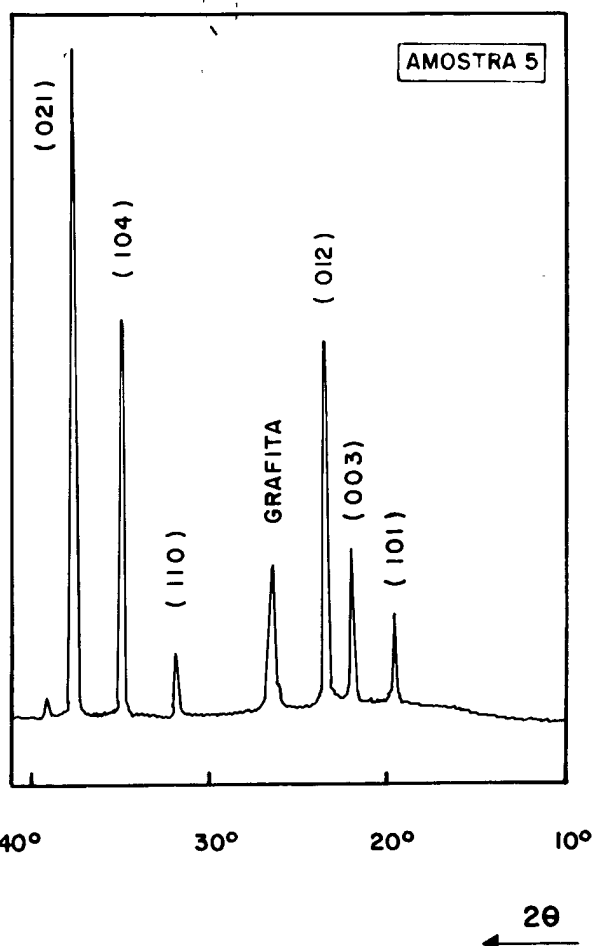


Figura 1 — Espectro de difração de raios-X para o B_4C obtido por redução carbotérmica do B_2O_3 .

(I_{B_4C}/I_C) dá uma indicação do teor de carbono livre presente no B_4C . Na Tabela II são apresentados os resultados desta relação de intensidades calculados para todas as amostras estudadas. Pode-se observar que, à medida que maiores quantidades de B_2O_3 são adicionadas à mistura inicial, ocorre um aumento considerável da razão das intensidades relativas, indicando uma redução significativa do teor de carbono livre.

A composição química das amostras de B_4C obtidas nos ensaios realizados foi avaliada pela determinação de carbono e boro total e os resultados são apresentados na Tabela II. Considerando-se que o carvão de boro estequiométrico é composto por 78,27% em peso de boro e 21,73% em peso de carbono, observa-se na Tabela II, que o aumento do excesso de B_2O_3 proporciona a formação de B_4C com composição próxima à estequiométrica. Os resultados referentes à amostra 5 indicam que são necessários cerca de 125% de excesso de B_2O_3 para se obter B_4C com composição próxima à estequiométrica, ou seja, com mínimo teor de carbono livre. Isto é melhor observado na Figura 2, que relaciona o teor de carbono total com a concentração em excesso de B_2O_3 . A linha tracejada refere-se à concentração de carbono no B_4C estequiométrico. Considerando que o teor de carbono livre é igual ao carbono total menos o teor de carbono ligado no B_4C , pode-se verificar na Figura 2, que o carbono livre diminui com o aumento do excesso de óxido de boro.

A Tabela II apresenta os valores de rendimento da reação de redução carbotérmica. Nota-se que o rendimento da reação decresce com a adição de B_2O_3 . Por outro lado, uma melhor qualidade do produto final, ou seja, B_4C com baixos teores de carbono livre foi alcançada com adição em excesso de óxido de boro. Deve-se ressaltar, também, que é possível minimizar as perdas, recuperando o B_2O_3 volatilizado que retornaria ao processo de redução. Desta forma, na otimização do processo de obtenção de carvão de boro por redução carbotérmica,

deve-se considerar uma adição em excesso de óxido de boro para assegurar a qualidade do produto final, embora isto conduza à uma diminuição do rendimento global da reação.

A Tabela III apresenta os resultados de análise química da amostra 5 e os valores especificados segundo a norma ASTM(12) para o B_4C grau nuclear. Nota-se que o B_4C obtido a partir da amostra 5 está de acordo com a especificação técnica apresentada.

As micrografias apresentadas na Figura 3, referem-se ao óxido de boro utilizado no processo de redução carbotérmica (Figura 3a) e ao B_4C obtido a partir da amostra 5 (Figura 3b). O B_4C apresenta-se na forma de partículas prismáticas alongadas com dimensão variando entre 1 à 15 μm .

CONCLUSÕES

A redução carbotérmica do óxido de boro é um processo usual para obtenção de carvão de boro. Para a otimização deste processo faz-se necessário adicionar quantidades de B_2O_3 superiores à relação estequiométrica. Desta forma, é possível controlar o teor de carbono livre presente no carvão de boro à níveis desejados.

Por este processo foi obtido carvão de boro com baixo teor de carbono livre e composição química de acordo com os limites especificados para B_4C grau nuclear, tornando-o adequado para diferentes aplicações.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem as pessoas que colaboraram na execução das análises e, em especial ao MSc. Nelson Batista de Lima, pela contribuição na discussão dos resultados de difração de raios-X.

TABELA III — Composição química do B_4C obtido e especificado segundo norma da ASTM.

Constituinte	Composição (%)	
	B_4C obtido Amostra 5	B_4C Grau Nuclear ASTM C750-74
Boro total	77,23	76,5 (mín.) 81,0 (máx.)
Cálcio	0,03	0,3 (máx.)
Ferro	0,03	1,0 (máx.)
Boro total + Carbono total	99,67	98,0 (mín.)

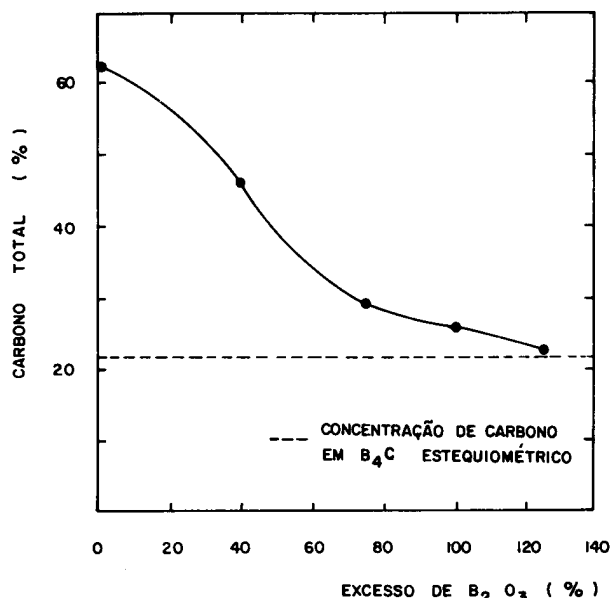
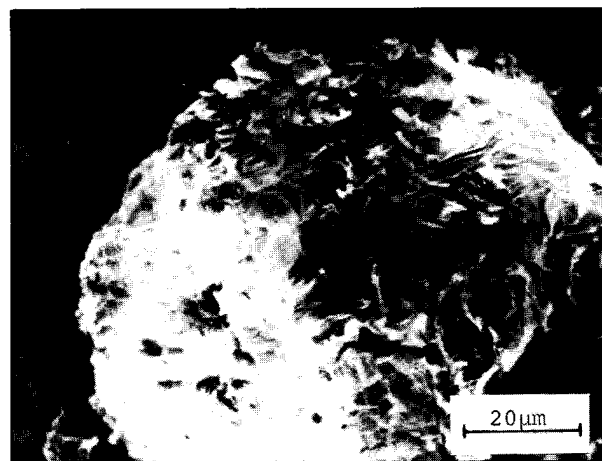
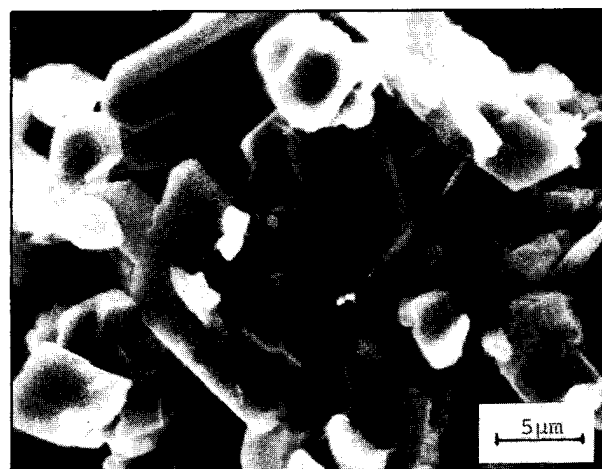


Figura 2 — Concentração de carbono (% em peso) das amostras de B_4C em função do excesso de B_2O_3 .



(a)



(b)

Figura 3 — Micrografias obtidas pelo MEV dos pós de: (a) B_2O_3 e (b) B_4C .

REFERÊNCIAS

- (1) Bougoin, M.; Thevenot, F.; Dubois, J.; Fantuzzi, G. — Synthese et Caracterization de Ceramiques Denses-en Carbure de Bore — *J. Less Common Metals*, 114 (1985) 257-271.
- (2) Thompson, R. — Borides: Their Chemistry and Applications—Lecture Series, 1965, n° 5, PM 68/85.
- (3) Lipp, A. — Boron Carbide: Production, Properties and Applications — *Technological Review*, 7 (1966).
- (4) Beauvy, M. — Stoichiometric Limits of Carbon-Rich Boron Carbide Phases — *J. Less Common Metals*, 90 (1983) 169-175.
- (5) Kosolapova, T. Ya — "Carbides: Properties, Production and Applications" — Plenum Press, NY, 1971.
- (6) Murgatroyd, R.A.; Kelley, B.T. — Technology and Assesment of Neutron Absorbing Materials — *Atomic Energy Review*, 15 (1977) 3-73.
- (7) Copeland, G.L.; Donnelly, R.E.; Martin, W.R. — Irradiation Behaviour of Boron Carbide — *Nuclear Technology*, 16 (1972) 226-237.
- (8) Kuzenkova, M.A.; Kislyi, P.S.; Grabchuk, B.L.; Boadnaruk, N.I. — The Structure and Properties of Sintered Boron Carbide — *J. Less Common Metals*, 67 (1979) 217-223.
- (9) Glasson, D.R.; Jones, J.A. — Formation and Reactivity of Borides, Carbides and Silicides — *J. Appl. Chem.*, 19 (1969) 125-140.
- (10) Furman, N.H. — "Standard Methods of Chemical Analysis" — D. Van Nostrand, New Jersey, 1962.
- (11) Samsonov, G.V.; Markovskii, L. Ya.; Zhigach, A.F.; Valyashko, M.G. — Boron, its compounds and alloys, New York, USAEC, 1962 (Translation series, AEC-TR-5032 (book 2)).
- (12) ASTM C750-74 — Standard Specification for Nuclear Grade Boron Carbide Power.

Registro na ABC: Trabalho n° 500.