

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SINTERIZAÇÃO EM ALTA PRESSÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS
BASEADOS EM CARBETOS DE ALTA DUREZA**

Leonardo Resende

Tese de Doutorado

Porto Alegre, maio de 2023.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**SINTERIZAÇÃO EM ALTA PRESSÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS
BASEADOS EM CARBETOS DE ALTA DUREZA**

Leonardo Resende

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Altair Sória Pereira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, maio de 2023.

CIP - Catalogação na Publicação

Resende, Leonardo
Sinterização em alta pressão de compósitos
cerâmicos baseados em carbetos de alta dureza /
Leonardo Resende. -- 2023.
94 f.
Orientador: Altair Sória Pereira.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2023.

1. Sinterização. 2. Alta pressão. 3. Compósitos. 4.
Carbetos. I. Sória Pereira, Altair, orient. II.
Título.

Dedico este trabalho às minhas amadas,
esposa e filha, Andressa e Maria Eduarda.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, saúde e por todas as bênçãos recebidas por mim e pela minha família.

Ao Professor Dr. Altair Sória Pereira pela orientação, dedicação e conhecimento que me permitiram concretizar este trabalho.

A Universidade Federal de Mato Grosso/Rondonópolis por conceder a oportunidade de me aprimorar profissionalmente.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul através do Programa de Pós- Graduação em Ciência dos Materiais por permitir a realização deste trabalho de doutorado.

Ao Instituto de Física e ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) pela disponibilização da infraestrutura disponível para realização desse trabalho.

Ao Professor Dr. Silvio Buchner pelo acolhimento, apoio e amizade.

Aos Professores, técnicos e colegas de trabalho do LAPMA pela convivência, parceria e auxílio.

A Paróquia Nossa Senhora da Conceição, em Porto Alegre, por acolher a mim e minha esposa com o carinho e amor de uma grande família.

Aos meus pais, Dalton e Lucélia, pelo amor, apoio e incentivo que sempre me oferecem, mesmo à distância, me incentivando a alcançar meus objetivos e realizar meus sonhos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu mais sincero agradecimento.

*“Sábio não é aquele que demonstra sabedoria em suas palavras,
mas aquele que demonstra sabedoria em seus atos.”*

São Gregório

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Artigo publicado:

Resende, Leonardo; Balzaretto, Naira M.; Pereira, Altair S.; Vasconcellos, Marcos A.Z.; Buchner, Silvio. Lithium disilicate glass produced at high pressure: characterization of structural, thermal and mechanical properties. JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, v. 104, p. 2552-2559, 2021.

Artigo a ser submetido para publicação:

RESENDE, L.; Ritter, J. V. S.; PEREIRA, A. S. Effects of Si addition and high-pressure processing on the properties of boron carbide-based sinters.

Comunicações em congressos:

Resende, L.; PEREIRA, A. S. High pressure sintering of B₄C based composites using different metal powders as sintering additives. In: The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, 2019, Rio de Janeiro. The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, 2019. v. 1f.

Ritter, J. V. S.; Resende, L.; PEREIRA, A. S. High pressure sintering of SiC using Al and Ti powders as sintering additives. In: The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, 2019, Rio de Janeiro. The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, 2019. v. 1f.

Resende, L.; Buchner, S.; PEREIRA, A. S.; BALZARETTI, N. M. Investigation of Li₂O.2SiO₂ at pressures up to 12 GPa using a Multianvil High Pressure Apparatus. In: The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, 2019, Rio de Janeiro. The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, 2019. v. 1f.

Faita, F. L.; Silva, J. P. B.; Mendes, P.; Resende, L. Investigation of the Perovskita KNBNNO under extreme conditions. In: The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, 2019, Rio de Janeiro. The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, 2019. v. 1f.

Resende, L.; PEREIRA, A. S.; N. M. BALZARETTI; Buchner, Silvio. Lithium disilicate glass produced by High Pressure: Alternative route for increasing in mechanical properties of glass. In: XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado. XVI Brazilian MRS Meeting, 2017.

TURATTI, A. M.; RESENDE, L.; PEREIRA, A. S. Titanium Matrix Composites Produced by High Pressure Reaction Sintering. In: The 26th International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT 26), 2017, Beijing. Book of Abstracts AIRAPT 26 joint with ACHPR 8 & CHPC 19. Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2017. p. 444

Apresentações:

Resende, L.; PEREIRA, A. S. Efeitos da adição de Si e do processamento em alta pressão nas propriedades de sinterizados à base de carbetos de boro. Virtual Poster. In: The II MultiMAT Meeting, an online event. 2021.

Orientação de TCC:

Batista, E. F. Estudo da utilização de um compósito de B₄C-SiC produzido em alta pressão como ferramenta de corte para usinagem. TCC (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Agrárias e Tecnológicas, Rondonópolis, 2022.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi explorar a possibilidade de produção de compósitos à base de carbetos de boro ou carbetos de silício, através do uso combinado de aditivos de sinterização e processamento em condições extremas de pressão, e assim obter sinterizados altamente densificados em temperaturas mais baixas e tempos de sinterização muito mais curtos do que os convencionalmente exigidos. Uma mistura de pós de B₄C e SiC com aditivos de sinterização (~10% em peso de: Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti, Al) foi usada para produzir compósitos à base de carbetos de boro e de carbetos de silício por processamento de alta pressão (7,7 GPa) em diferentes temperaturas (800°C a 2000°C) e tempos de sinterização de 5 e 30 min. A composição das fases obtidas, a microestrutura sinterizada, a densificação e as propriedades mecânicas das peças obtidas, como dureza Vickers e tenacidade à fratura foram avaliadas. A combinação de alta pressão, temperatura relativamente baixa e tempos de sinterização curtos permitiu a produção, usando um processo de sinterização com uma única etapa, de um compósito de B₄C-Si totalmente densificado a 7,7 GPa/1000°C/30 min, sem crescimento significativo de grãos, apresentando valores de cerca de 20 GPa e 6 MPa.m^{1/2} para dureza Vickers e K_{Ic}, respectivamente. Para temperaturas de sinterização mais altas (T ≥ 1200°C), foram produzidos compósitos B₄C-SiC sem fase residual de Si. As melhores propriedades mecânicas, HV=20,6 GPa e K_{Ic}=5,8 MPa.m^{1/2}, foram obtidas para a amostra sinterizada a 7,7 GPa/1500°C/5 min. Usando pó de Al como aditivo de sinterização, foi possível produzir um compósito de SiC-Al com densificação de 98% a 7,7 GPa/1000°C/5 min, apresentando valor de dureza de 19,8 GPa. Em 7,7 GPa/1500°C, tanto para o sistema SiC-Ti como SiC-Al, foram obtidos os melhores resultados, como densidade aparente de 3,29 g/cm³ e dureza de 21,5 GPa para o compósito SiC-TiC, e densidade aparente de 3,16 g/cm³ e dureza 22,28 GPa para o compósito SiC-Al₂O₃. Dessa forma, o uso de técnicas de processamento de materiais em condições extremas de pressão revelou-se uma abordagem promissora para a produção de compósitos à base de B₄C e SiC altamente densificados, que são materiais de difícil sinterabilidade, quando são usadas técnicas convencionais de sinterização.

Palavras-chave: Sinterização, alta pressão, compósitos, carbetos.

ABSTRACT

HIGH PRESSURE SINTERIZATION OF CERAMIC COMPOSITES BASED ON HIGH HARDNESS CARBIDES

The main objective of this work was to explore the possibility of producing composites based on boron carbide or silicon carbide, through the combined use of sintering additives and processing under extreme pressure conditions, and thus obtain highly densified sintered products at lower temperatures and much shorter sintering times than conventionally required. A mixture of B₄C and SiC powders with sintering additives (~10 wt% of: Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti, Al) was used to produce boron carbide and silicon carbide-based composites by high pressure processing (7.7 GPa) at different temperatures (800°C to 2000°C) and sintering dwell times of 5 and 30 min. The composition of the obtained phases, the sintered microstructure, the densification and the mechanical properties of the obtained parts, such as Vickers hardness and fracture toughness were evaluated. The combination of high pressure, relatively low temperature and short sintering times allowed the production, using a single-step sintering process, of a fully densified B₄C-Si composite at 7.7 GPa/1000°C/30 min, without significant grain growth, presenting values of around 20 GPa and 6 MPa.m^{1/2} for Vickers hardness and K_{Ic}, respectively. For higher sintering temperatures (T ≥ 1200°C), B₄C-SiC composites without Si residual phase were produced. The best mechanical properties, HV=20.6 GPa and K_{Ic}=5.8 MPa.m^{1/2}, were obtained for the sample sintered at 7.7 GPa/1500°C/5 min. Using Al powder as a sintering additive, it was possible to produce a SiC-Al composite with a densification of 98% at 7.7 GPa/1000°C/5 min, with a hardness value of 19.8 GPa. At 7.7 GPa/1500°C, both for the SiC-Ti and SiC-Al systems, the best results were obtained, such as apparent density of 3.29 g/cm³ and hardness of 21.5 GPa for the SiC-TiC composite, and apparent density of 3.16 g/cm³ and hardness of 22.28 GPa for the SiC-Al₂O₃ composite. Thus, the use of materials processing techniques under extreme pressure conditions proved to be a promising approach to produce highly densified B₄C and SiC-based composites, which are difficult to sinter materials when conventional sintering techniques are used.

Keywords: Sintering, high-pressure, composites, carbides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases para o sistema B-C à pressão ambiente [25].	6
Figura 2. Diagrama esquemático da estrutura da célula unitária romboédrica de carbeto de boro, consistindo em icosaedros de 12 átomos localizados nos cantos e cadeia linear C-B-C na diagonal da célula unitária. Dentro do icosaedro, seis átomos residem em dois triângulos polares nas extremidades opostas do icosaedro e os seis átomos restantes ocupam sítios equatoriais. Adaptado de [26].	7
Figura 3. Estrutura do carbeto de boro. Dependendo da composição química, a célula elementar romboédrica (a) contém concentrações variantes de elementos estruturais (b) distribuídos aleatoriamente, como icosaedros B12 ou B11C, cadeias lineares CBC, CBB e BVaB ("Va" de vacância). Adaptado de [28].	8
Figura 4. A sequência de empilhamento dos três polítipos de SiC mais comuns, 6H-, 4H- e 3C-SiC. Adaptado de [67].	12
Figura 5. Fluxograma do procedimento experimental.	20
Figura 6. Desenho esquemático do equipamento de alta pressão: (a) a câmara de alta pressão do tipo toroidal colocada entre os pistões da prensa hidráulica, (b) seção de corte da câmara do tipo toroidal indicando a posição da gaxeta cerâmica, (c) seção da gaxeta cerâmica e célula de reação, e (d) detalhes da célula de reação/processamento.	24
Figura 7. (a) Montagem para a calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante. Adaptado de [16].	26
Figura 8. Curva de variação da tensão em função da força aplicada usando o bismuto como calibrante, para a amostra de carbeto de boro.	26
Figura 9. (a) Montagem para a calibração de temperatura e (b) detalhe do posicionamento do termopar. Adaptado de [16].	27
Figura 10. Curva de calibração de temperatura à pressão de 7,7 GPa.	27
Figura 11. Valores médios de dureza Vickers das amostras produzidas a partir das misturas dos pós de B ₄ C + 10 % mol de aditivos (Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti). Pode-se encontrar na literatura valores de 25 a 47 GPa para sinterizados de alta qualidade de carbeto de boro, dependendo do método de preparação [29,31,32].	32
Figura 12. Padrões de DRX das amostras sinterizadas: (a) B ₄ C puro e B ₄ C + 10% mol de aditivos (Ti, Si, Co); (b) B ₄ C puro e B ₄ C + 10% mol de aditivos (Ni, Fe, W, Nb).	33
Figura 13. Micrografias de MEV das superfícies polidas de amostras sinterizadas a partir das misturas dos pós de B ₄ C + 10% mol de aditivos (imagens à esquerda). Medições de EDS em	

regiões selecionadas das amostras sinterizadas são mostradas à direita. Os grãos mais escuros são B ₄ C e os grãos mais brilhantes são regiões ricas em aditivos: (a) Co; (b) Nb; (c) W; (d) Fe; (e) Si; (f) Ni e (g) Ti.	35
Figura 14. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas das amostras sinterizadas em alta pressão (7,7 GPa) e em 2000°C por 5 min, com os diferentes aditivos: (a) Co; (b) Nb; (c) W; (d) Fe; (e) Si; (f) Ni e (g) Ti.....	37
Figura 15. Padrões de DRX do (a) pó de B ₄ C como recebido e após a lavagem com metanol, (b) do pó de partida de Si e (c) dos pós misturados de B ₄ C + 10% em peso de Si. (d) Imagem MEV/BSE da mistura dos pós de B ₄ C + 10% em peso de Si.	40
Figura 16. Padrões de DRX das amostras sinterizadas: (a) B ₄ C puro e B ₄ C + 10% em peso de Si sinterizados em diferentes temperaturas por 5 min; (b) B ₄ C + 10% em peso de Si sinterizado a 1000°C e 1200°C por 5 min e 30 min.	41
Figura 17. Parâmetros de rede, razão <i>c/a</i> e volume da célula unitária hexagonal para a fase carbeto de boro em função da temperatura de sinterização.	42
Figura 18. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas de amostras sinterizadas a (a) 800°C, (b) 1000°C e (c) 1200°C por 5 min. As medições de EDS em regiões selecionadas das amostras sinterizadas a 1000°C e 1200°C são mostradas em (b) e (c). Os grãos mais escuros são B ₄ C e os grãos mais brilhantes são regiões ricas em Si (Si a 800°C e 1000°C e SiC a 1200°C).....	43
Figura 19. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas de amostras sinterizadas por 5 min em diferentes temperaturas: (a) B ₄ C puro sinterizado a 2000°C; B ₄ C + 10% em peso de Si sinterizado a (b) 800°C, (c) 1000°C, (d) 1200°C, (e) 1500°C e (f) 2000°C.....	44
Figura 20. Densidade aparente das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempos.	45
Figura 21. (a) Dureza Vickers e (b) valores de K _{Ic} para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempos.	46
Figura 22. Padrões de DRX do (a) pó de partida de Ti, (b) do pó de partida de Al, (c) do pó de partida de SiC e dos pós misturados de SiC + 12% em peso de Ti e SiC + 10% em peso de Al.	52
Figura 23. Padrões de DRX da mistura de partida e das amostras de SiC sinterizadas a 1900°C e 2000°C por 5 min.....	53
Figura 24. Padrões de DRX das misturas de partida e das amostras sinterizadas: (a) SiC + 12% em peso de Ti e (b) SiC + 10% em peso de Al, sinterizadas em diferentes temperaturas por 5 min.....	54

Figura 25. MEV/BSE (a) do pó de partida de SiC puro, e micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas de amostras sinterizadas a (b) 1900°C e (c) 2000°C por 5 min.	56
Figura 26. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas das amostras de SiC + 12% em peso de Ti sinterizadas por 5 min em diferentes temperaturas e com aumentos de 500x e 4000x: (a) e (b) 1000°C, (c) e (d) 1500°C, (e) e (f) 2000°C.	57
Figura 27. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas das amostras de SiC + 10% em peso de Al sinterizadas por 5 min em diferentes temperaturas e com aumentos de 500x e 4000x: (a) e (b) 1000°C, (c) e (d) 1500°C, (e) e (f) 2000°C.	58
Figura 28. Medições de EDS em regiões selecionadas das amostras de SiC + 12% em peso de Ti sinterizadas nas temperaturas de 1000 °C, 1500 °C e 2000 °C.	59
Figura 29. Medições de EDS em regiões selecionadas das amostras de SiC + 10% em peso de Al sinterizadas nas temperaturas de 1000 °C, 1500 °C e 2000 °C.....	60
Figura 30. Densidade aparente das amostras de SiC, SiC + 12% em peso de Ti e SiC + 10% em peso de Al em função da temperatura de processamento.	61
Figura 31. Dureza Vickers das amostras de SiC, SiC + 12% em peso de Ti e SiC + 10% em peso de Al em função das diferentes temperaturas de sinterização.	63
Figura 32. Imagens das impressões de dureza das amostras de (a) SiC + 12% em peso de Ti e (b) SiC + 10% em peso de Al, sinterizadas por 5 min na temperatura de 2000°C.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações dos materiais de partida fornecidas pelos fabricantes.	20
Tabela 2. Composição e condições de processamento das amostras sinterizadas no estudo exploratório.	22
Tabela 3. Composição e condições de processamento das amostras sinterizadas do sistema B ₄ C + Si.	22
Tabela 4. Composição e condições de processamento das amostras sinterizadas do sistema SiC + Ti e SiC + Al.	23
Tabela 5. Temperatura de fusão em função da pressão de processamento (7,7 GPa) para os diferentes aditivos de sinterização.	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	COMPÓSITOS E CARBETOS DE ALTA DUREZA	4
2.2	CARBETO DE BORO	5
2.2.1	Propriedades Gerais.....	6
2.2.2	Produção de Sinterizados de Carbetos de Boro.....	9
2.3	CARBETO DE SILÍCIO	11
2.3.1	Propriedades Gerais.....	11
2.3.2	Produção de Sinterizados de Carbetos de Silício	13
2.4	SINTERIZAÇÃO EM CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÃO	16
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	19
3.1	PROPOSTA DO TRABALHO	19
3.2	MATERIAIS DE PARTIDA.....	19
3.2.1	Preparação e Mistura dos Pós	21
3.2.2	Pré-Compactação das Amostras.....	21
3.3	PROCESSAMENTO SOB PRESSÕES EXTREMAS E TEMPERATURA	22
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
3.4.1	Difração de Raios X (DRX).....	28
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
3.4.3	Densidade.....	29
3.4.4	Dureza Vickers e Tenacidade à Fratura.....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1	ESTUDO EXPLORATÓRIO DO EFEITO DE DIFERENTES ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO	31
4.1.1	Propriedades Mecânicas	31
4.1.2	Composição de Fases	32
4.1.3	Análise Microestrutural	33

4.1.4	Discussões a respeito do Estudo Exploratório	37
4.2	PRODUÇÃO DE SINTERIZADOS A PARTIR DA MISTURA DE $B_4C + Si$	38
4.2.1	Composição de Fases	39
4.2.2	Análise Microestrutural	42
4.2.3	Densidade e Propriedades Mecânicas	45
4.2.4	Discussões do Sistema $B_4C + Si$	47
4.3	PRODUÇÃO DE SINTERIZADOS A PARTIR DA MISTURA DE $SiC + Ti$ E $SiC + Al$ 51	
4.3.1	Composição de Fases	52
4.3.2	Análise Microestrutural	55
4.3.3	Densidade e Propriedades Mecânicas	61
4.3.4	Discussões do Sistema $SiC + Ti$ e $SiC + Al$	64
5	CONCLUSÕES.....	68
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos à base de carbetos de alta dureza são exemplos de materiais com grande avanço em pesquisas e com uso difundido para aplicações de alto desempenho, devido a combinação de propriedades tais como elevada resistência mecânica a altas temperaturas e alta dureza, associadas à tenacidade à fratura. Como exemplo, os cermetos, um tipo de compósito, possuem uma ampla gama de utilização, como em placas de blindagem, peças de motores térmicos, ferramentas de corte para altas temperaturas, trocadores de calor, reatores de fusão, componentes de motores aéreos [1–4].

Na produção desses compósitos, uma fase metálica é usada como ligante para a matriz de carbeto e/ou nitreto. Alguns exemplos de carbetos que possuem propriedades desejáveis para a produção de cermetos são os materiais cerâmicos B_4C , SiC , WC , TiC , que possuem baixo coeficiente de expansão térmica, excelente resistência ao choque térmico, dureza elevada e que sustentam altas cargas de impacto [1,2,4–6]. Apesar das propriedades únicas desses materiais cerâmicos, algumas propriedades indesejáveis, como baixa sinterabilidade devido à alta temperatura de fusão, baixa tenacidade à fratura, também podem ser mencionadas [2,4].

A produção de compósitos cerâmicos à base de carbeto de boro (B_4C) ou carbeto de silício (SiC) vem sendo explorada em várias aplicações, pois pode permitir a combinação de alta dureza, elevada tenacidade à fratura (quando combinado com uma fase metálica) e baixa massa específica. Porém, é muito difícil obter produtos suficientemente densos desses sistemas por vias de processamento tradicionais de mistura de pós e subsequente sinterização em estado sólido. Para a densificação desses materiais, por sinterização em estado sólido, são usadas temperaturas superiores a $2000^\circ C$, o que pode gerar um crescimento exagerado dos grãos, que é prejudicial às propriedades mecânicas desejadas para o sistema [7,8].

Algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas e tem mostrado as possibilidades de uso de diferentes técnicas para processar compósitos de B_4C e de SiC . Por exemplo, Sahani et al. [7] realizaram um estudo comparativo com duas técnicas de processamento, sinterização sem pressão e sinterização por plasma de centelhamento (SPS - *spark plasma sintering*), além de terem usado um metal (Al) como auxiliar de sinterização. Em outro trabalho, esses autores [9] utilizaram as mesmas técnicas, porém desta vez usando Si como ligante durante a sinterização. Zhixiao et al. [10] utilizaram moagem de alta energia seguida de sinterização por prensagem a quente para produzir um compósito de B_4C - SiC sem o uso de aditivos. Já Hosseini et al. [4] investigaram as propriedades microestruturais e mecânicas de compósitos WC - B_4C - SiC sinterizados por SPS, utilizando nesse caso Co como um aditivo de sinterização. Yaşar et al.

[3] adicionaram 0-20% em peso de TiB_2 a amostras de B_4C - SiC que foram consolidadas a $1950^\circ C$ por SPS e investigaram a contribuição desse cerâmico nas propriedades dos compósitos de B_4C - SiC produzidos.

Dessa forma, para produzir peças altamente densificadas de cerâmicos como B_4C e SiC , algumas abordagens podem ser exploradas, como o uso de aditivos de sinterização e/ou técnicas de sinterização assistida por pressão [11–13]. Para este trabalho, alguns pós elementares (Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti, Al) foram investigados como possíveis aditivos de sinterização combinados com o uso da técnica de sinterização em condições extremas de pressão (alta pressão). Esses aditivos podem vir a atuar como uma fase líquida de sinterização, promovendo a densificação do compósito produzido e permitindo a produção de sinterizados com uma microestrutura fina. Já o uso de pressões extremas (alta pressão ≥ 1 GPa) de processamento permitirá um aumento adicional significativo no ganho de energia livre para a sinterização, que se soma àquele devido à diminuição da tensão superficial, associado à eliminação de porosidades. Isso possibilita a produção de compactos altamente densificados com o emprego de temperaturas e tempos de processamento muito inferiores aos necessários em processos de sinterização convencionais [14–18].

Diante do contexto apresentado, este trabalho tem por objetivo explorar a possibilidade de produção de compósitos cerâmicos e cermetos, através do uso combinado de aditivos de sinterização e processamento em condições extremas de pressão, e assim obter sinterizados densos à base de B_4C e SiC em temperaturas mais baixas e tempos de sinterização muito mais curtos do que os convencionalmente exigidos.

Mais especificamente, serão apresentados os resultados obtidos do estudo exploratório do efeito de diferentes aditivos na sinterização de B_4C e da produção de sinterizados à base de B_4C e de SiC , tendo como objetivos específicos os seguintes itens:

- Obter uma melhor compreensão dos efeitos do uso de pós elementares (Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti, Al) como aditivos de sinterização para essa classe de materiais, em particular com o uso combinado de alta pressão;
- Avaliar as composições de fases obtidas;
- Analisar a microestrutura dos sinterizados obtidos para os diferentes sistemas investigados;
- Avaliar a densificação, por meio de medidas de densidade aparente e/ou relativa dos sinterizados;
- Medir as propriedades mecânicas das peças sinterizadas, como dureza Vickers e tenacidade à fratura.

Para apresentar o trabalho em uma sequência lógica, o texto foi organizado da seguinte forma. Após esta Introdução, um segundo capítulo contém uma breve revisão sobre os compósitos e carbetos de alta dureza (seção 2.1), uma explanação sobre as propriedades e a produção de sinterizados de carbetos de boro (seção 2.2) e de silício (seção 2.3), e sobre a sinterização em condições extremas de pressão (seção 2.4). O terceiro capítulo apresenta: a proposta deste trabalho (seção 3.1); o detalhamento das características dos materiais de partida, do procedimento de obtenção e a preparação das amostras (seção 3.2); da técnica de processamento sob pressões extremas e temperatura (seção 3.3); e das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras (seção 3.4).

Os resultados e as discussões deste trabalho são apresentados no capítulo 4. Os resultados do estudo exploratório do efeito de diferentes aditivos na sinterização de carbetos de boro estão na seção 4.1; os resultados da produção de sinterizados a partir da mistura de $B_4C + Si$, na seção 4.2; e os resultados da produção de sinterizados a partir da mistura de $SiC + Ti$ e $SiC + Al$, na seção 4.3. No capítulo 5, das conclusões, é realizado o fechamento do trabalho, com uma análise global dos resultados obtidos para os carbetos de alta dureza estudados, B_4C e SiC .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre compósitos e carbetos de alta dureza, dando destaque para o carbetos de boro e carbetos de silício, que serão objetos de estudo neste trabalho. Após, serão apresentadas as propriedades gerais e as formas de produção dos sinterizados de B_4C e SiC . Por último, será apresentada a técnica de processamento em condições extremas de pressão, que será usada como uma alternativa para a produção de compósitos/cermetos à base de carbetos de boro e de carbetos de silício, para evitar o crescimento dos grãos e consequente degradação das propriedades mecânicas desses materiais.

2.1 COMPÓSITOS E CARBETOS DE ALTA DUREZA

Um material compósito pode ser definido como qualquer material com mais de uma fase que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das suas propriedades [6], tais como a melhoria de características mecânicas, rigidez, tenacidade e as resistências às condições do ambiente e temperaturas elevadas. Dessa forma, grande parte dos compósitos são uma combinação de pelo menos dois materiais quimicamente distintos ou duas fases, em que um dos componentes, chamado de fase de reforço, está inserido em outro material que mantém a estrutura coesa, chamado de fase matriz [19,20].

O avanço tecnológico proporcionado pela ciência passou a exigir materiais com propriedades diversas. Isso levou ao avanço em pesquisas e em uma difusão dos materiais compósitos no mercado mundial, em virtude das características mistas que unem propriedades de metais, cerâmicas e polímeros, tendo assim uma variedade de peças produzidas com materiais compósitos. Reforçando a importância dos compósitos, de acordo com Kelly [21], seria praticamente impossível se obter propriedades específicas como resistência, alta rigidez, expansão térmica e propriedades elétricas e magnéticas adequadas fazendo uso de um componente individualmente.

Os carbetos cementados e cermetos são alguns dos exemplos de compósitos mais difundidos em todo mundo. Isso é reforçado por fatores como a combinação de dureza e tenacidade em comparação com outros materiais de corte, tais como o diamante ou aços de alta velocidade. A combinação apropriada de fases duras, fase ligante metálica e parâmetros de processamento podem resultar em uma ampla combinação de microestruturas com uma variedade de propriedades mecânicas [22].

O cermeto ou *cermet*, ou ainda “metal cerâmico”, pode ser definido como um material estrutural composto por uma fase cerâmica dura e uma fase ligante de metal, onde grãos finos equiaxiais da fase cerâmica, que constituem cerca de 15-85% em volume do material, são incorporados numa matriz de metal ou de uma liga metálica. A combinação destas fases diferentes, metálica e não metálica, ocorre em microescala, o que permite que os cermets possam incorporar uma combinação de propriedades tecnologicamente desejáveis dessas fases como alta dureza e tenacidade mecânica [1,6].

Os cermets são utilizados em placas de blindagem, peças de motores térmicos, ferramentas de corte para altas temperaturas, trocadores de calor, reatores de fusão, componentes de motores aéreos, e outros, devido à sua elevada resistência mecânica a altas temperaturas e alta dureza (propriedades dos materiais cerâmicos), combinadas com a ductilidade e capacidade de se deformar plasticamente (propriedades dos materiais metálicos). Nos cermets, o metal é usado como ligante para a matriz de carbetos e/ou nitreto. E os carbetos, como B_4C , SiC , WC , TiC , são materiais cerâmicos com propriedades desejáveis, como baixo coeficiente de expansão térmica, excelente resistência ao choque térmico, dureza elevada e por sustentar altas cargas de impacto [1,5].

Porém, o desafio de produzir peças altamente densificadas sem crescimento de grão é uma das principais dificuldades no desenvolvimento da tecnologia de produção de cermets de alta qualidade. Por exemplo, é muito difícil obter produtos suficientemente densos, utilizando cerâmicos como B_4C e SiC , devido às fortes ligações covalentes desses carbetos [8], além da necessidade de temperaturas superiores a $2000^\circ C$, o que pode gerar um crescimento exagerado dos grãos, sendo prejudicial às propriedades mecânicas do sistema.

O B_4C e o SiC são materiais cerâmicos altamente relevantes na engenharia moderna, frequentemente utilizados como base para a fabricação de compósitos [7–9,23], devido às suas excelentes propriedades, como a extrema dureza. Desde sua descoberta, esses materiais têm sido amplamente estudados tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico, e encontram aplicações em diversos setores, como eletrônica, automotivo e aeroespacial, entre outros. A seguir, serão apresentadas as propriedades gerais desses materiais, bem como as formas usuais de produção dos sinterizados à base de B_4C e de SiC .

2.2 CARBETO DE BORO

Esta seção apresenta uma revisão sobre o carbetos de boro, as suas propriedades e os desafios para a sua sinterização.

2.2.1 Propriedades Gerais

O carbeto de boro é um material cerâmico que combina uma série de propriedades, como alta dureza e alta resistência ao desgaste, atraentes para uma ampla gama de aplicações tecnológicas. O primeiro composto de carbeto de boro foi descoberto em 1858, sendo logo depois preparados e identificados os compostos B_3C , por Joly (1883), e B_6C , por Moissan (1894). Já a fórmula estequiométrica B_4C foi proposta em 1934 por Ridgeway [11,24].

Este carbeto é um material que apresenta uma estrutura com certo grau de desordem na composição química, com fase romboédrica em uma ampla faixa de composição, se estendendo de $B_{10,4}C$ (8,8%at. C) a B_4C (20%at. C). O diagrama de fases do sistema B-C, mostrando a faixa de homogeneidade de 8,8 a 20%at. C, é apresentado na Figura 1 [11,25]

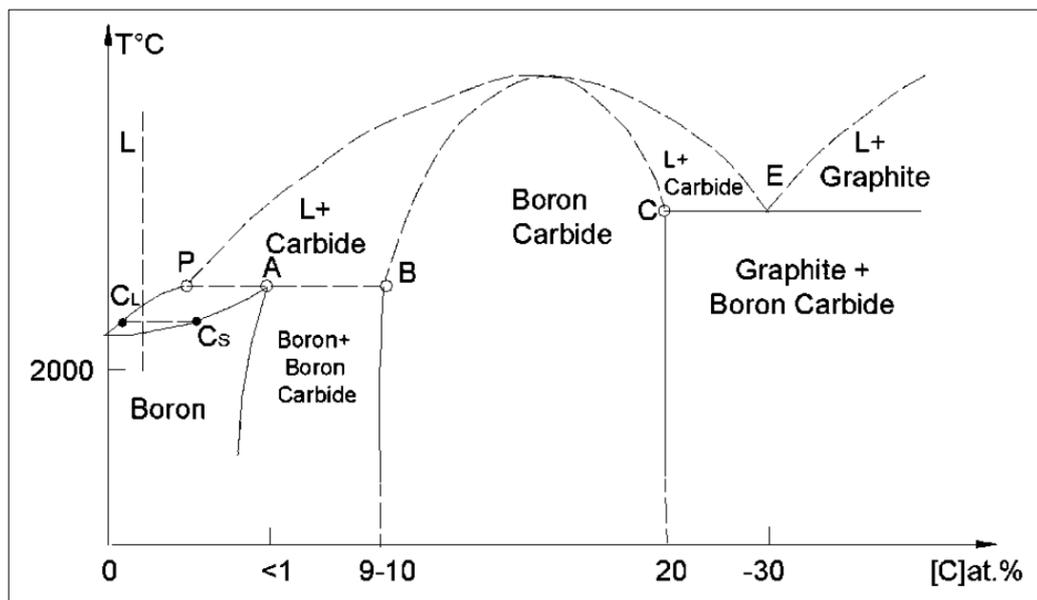


Figura 1. Diagrama de fases para o sistema B-C à pressão ambiente [25].

Muitas vezes referido como B_4C , o carbeto de boro tem uma estrutura cristalina que é geralmente descrita como sendo formada por unidades icosaédricas ricas em boro, contendo doze átomos, interligadas por cadeias lineares de três átomos. Ou seja, seis desses átomos, que estão localizados nos sítios polares, são unidos por ligações covalentes aos átomos dos seis octaedros vizinhos; os outros seis átomos do icosaedro, que estão localizados nos sítios equatoriais, se ligam para formar cadeias de três átomos, interconectando adicionalmente os octaedros da estrutura (Figuras 2 e 3) [11,26].

Para uma dada concentração de carbono, cálculos *ab initio* indicam que a fase de carbeto de boro pode ser considerada como uma mistura de pelo menos três estruturas ordenadas: uma contendo 20%at. C ($B_{12}C_3$), correspondente a extremidade rica em carbono da faixa de concentração que pode ser observada; outra com cerca de 13,33%at. C ($B_{13}C_2$); e a última correspondente a 7,14%at. C ($B_{13}C$), da extremidade rica em boro da faixa de concentração que pode ser observada [11,27]. Considerando o número de átomos de B, átomos de C e vacâncias (Va) nas unidades icosaédricas e cadeias lineares, essas estruturas são usualmente referidas como $B_{11}C$ -CBC, B_{12} -CBC e B_{12} -BVaC, respectivamente (conforme apresentado na Figura 3). No entanto, como a entalpia de formação de B_{12} -BVaC é positiva, a composição de 7,14%at. C não deve ser alcançada pelo carbeto de boro e, em vez disso, seria obtida por precipitação de boro puro de acordo com investigações experimentais de equilíbrio de fase [11,27].

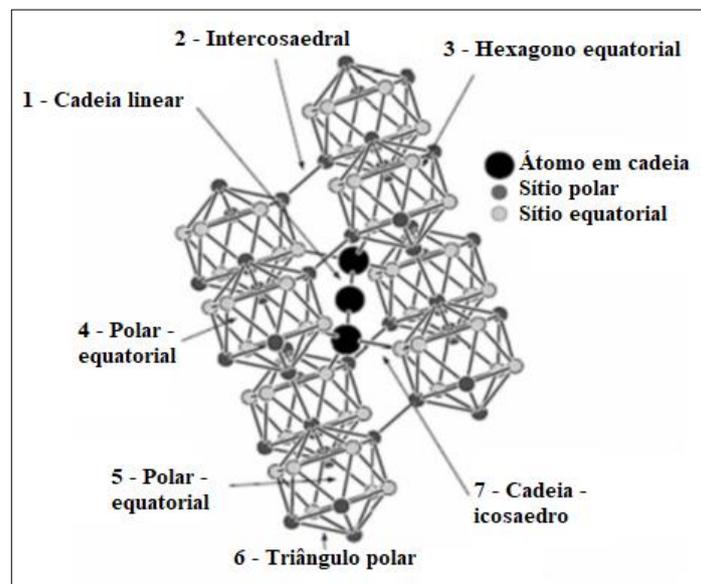


Figura 2. Diagrama esquemático da estrutura da célula unitária romboédrica de carbeto de boro, consistindo em icosaedros de 12 átomos localizados nos cantos e cadeia linear C-B-C na diagonal da célula unitária. Dentro do icosaedro, seis átomos residem em dois triângulos polares nas extremidades opostas do icosaedro e os seis átomos restantes ocupam sítios equatoriais. Adaptado de [26].

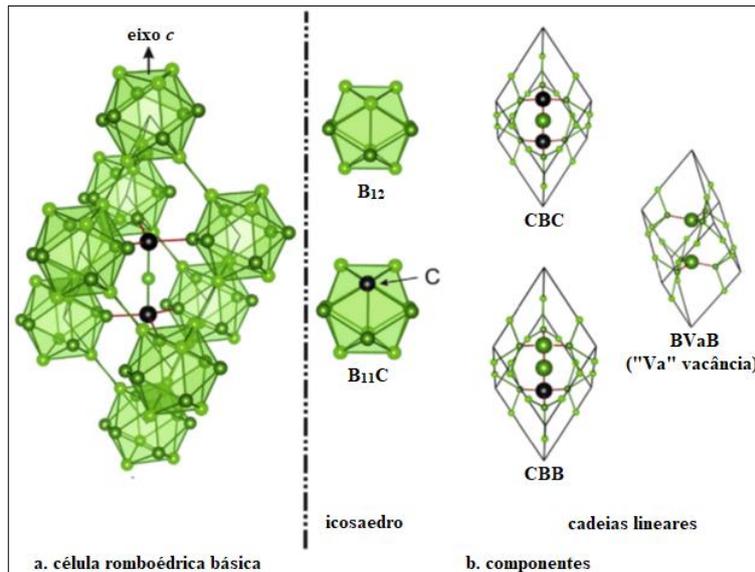


Figura 3. Estrutura do carbeto de boro. Dependendo da composição química, a célula elementar romboédrica (a) contém concentrações variantes de elementos estruturais (b) distribuídos aleatoriamente, como icosaedros B12 ou B11C, cadeias lineares CBC, CBB e BVaB ("Va" de vacância). Adaptado de [28].

Resultados de cálculos *ab initio* relacionados aos parâmetros de rede a e c , indicam que o parâmetro de rede a da célula unitária romboédrica diminui com o aumento do teor de carbono, mas a partir da composição $B_{13}C_2$ (13,33%at. C) ocorre uma descontinuidade [24]. As variações na razão B/C causam mudanças nos parâmetros de rede, o que afeta as características físico-mecânicas do material. Como exemplo, condutividade térmica e elétrica, capacidade térmica, dureza, etc. dependem fortemente da estrutura do carbeto de boro.

Outra propriedade do carbeto de boro que sofre alteração com a variação da composição é a densidade, que aumenta linearmente com o teor de carbono dentro da faixa de homogeneidade da fase de acordo com a relação $d \text{ (g/cm}^3\text{)} = 2,422 + 0,0048 [\% \text{at. C}]$, para $8,8\% \text{at.} \leq [C] \leq 20,0\% \text{at.}$, sendo comumente relatado os valores de $2,52 \text{ g/cm}^3$ para o B_4C e $2,488 \text{ g/cm}^3$ para o $B_{13}C_2$.

A dureza do carbeto de boro também aumenta com o conteúdo de carbono dentro da faixa de homogeneidade à medida que a estrutura se torna mais rígida; em concentrações de carbono superiores a 20%, a dureza cai rapidamente devido à precipitação da fase de carbono da solução sólida B_4C [24,29]. Porém, as propriedades mecânicas (dureza, resistência mecânica, tenacidade à fratura, etc.) deste material dependem também de outros fatores morfológicos ou microestruturais, como qualidade e tamanho da amostra, tamanho dos grãos, porosidade, presença de fases secundárias, presença de defeitos e falhas, como microtrincas e

tensão residual [11,24,29,30]. Estas são razões para variações significativas nos valores de dureza relatados na literatura, sendo encontrados valores de 25 a 47 GPa para sinterizados de alta qualidade de carbetos de boro, dependendo do método de preparação [29,31,32]. Além disso, o carbetos de boro apresenta valores de resistência à flexão na ordem de 350 MPa. Em relação à tenacidade à fratura, esta é relativamente baixa, podendo ser encontrados valores de K_{Ic} na ordem de $\sim 1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [11,29].

Uma combinação particular de propriedades (baixa densidade, alta dureza, alto ponto de fusão, inércia química, alta resistência ao desgaste, entre outras) tornou o carbetos de boro uma opção muito atraente para diversas aplicações de alto desempenho, tanto em temperatura ambiente quanto em altas temperaturas. Isso inclui componentes resistentes ao desgaste, placas de blindagem leves, termopares de alta temperatura, absorvedor de nêutrons, meio abrasivo para materiais duros e componentes resistentes à corrosão [11,12,29,33,34]. No entanto, o uso generalizado deste material é dificultado por fatores como alta temperatura de sinterização e baixa tenacidade à fratura. Isso ocorre porque a produção de sinterizados de carbetos de boro altamente densificados é extremamente difícil, devido às fortes ligações químicas de caráter altamente covalente, ao baixo coeficiente de autodifusão e à presença usual de um filme de óxido (B_2O_3) que envolve as partículas do pó de partida [35–37].

2.2.2 Produção de Sinterizados de Carbetos de Boro

Um dos principais e atuais desafios na tecnologia de sinterização de carbetos de boro é evitar o crescimento excessivo de grãos e a consequente degradação das propriedades mecânicas. Alguns fatores que dificultam a sinterização deste material, como fortes ligações covalentes, baixa plasticidade, alta resistência ao deslizamento de contornos de grãos e baixa tensão superficial no estado sólido, podem influenciar na força motriz e na cinética necessárias para o processo [24,38]. Dessa forma, o uso de aditivos de sinterização e/ou técnicas de sinterização assistida por pressão são abordagens exploradas para obter uma cerâmica de B_4C densa [11–13].

Diferentes tipos de aditivos podem ser usados para promover a densificação do carbetos de boro, como C, SiC, TiC, WC, TiB_2 , CrB_2 , Al_2O_3 , óxidos de terras raras e alguns pós elementares (Al, Si, Fe) [11,33,39–44]. Alguns deles podem induzir a formação de uma segunda fase, melhorando ou deteriorando as propriedades mecânicas do material. Por exemplo, a tenacidade à fratura pode ser melhorada com a adição de Al_2O_3 na matriz de carbetos de boro, mas a dureza tende a diminuir. Além disso, a baixa densidade do carbetos de boro pode ser

drasticamente afetada pelo uso de aditivos contendo elementos mais pesados, como WC, TiB₂ ou CrB₂ [40–43].

Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de superar as desvantagens causadas pela presença de uma segunda fase produzida pelo uso de aditivos de sinterização. O carbeto de silício (SiC) é comumente usado [23,45,46], pois é um material duro, leve e de alta resistência e tem uma tenacidade relativamente maior do que o carbeto de boro. Como consequência, os compósitos B₄C-SiC podem oferecer a combinação de alta dureza, tenacidade à fratura relativamente alta e baixa densidade [23,47]. Esses compósitos podem ser produzidos pela mistura de SiC e pós de carbeto de boro ou por uma reação *in situ*. Nesta segunda abordagem, o silício (Si) é usado como aditivo e atua como uma fase líquida de sinterização, o que é muito eficaz para melhorar a sinterabilidade do carbeto de boro, permitindo a produção de sinterizados com microestruturas finas [11,48–51].

Existe uma limitação na máxima densificação atingível quando o Si é usado como fase líquida na sinterização sem pressão do B₄C, por duas razões principais [52]: (1) a precipitação de SiC, após a dissolução do B₄C original, impede que o fundido infiltre os poros abertos e que se espalhe de forma homogênea no compacto de pó; e (2) a evaporação do Si acima de sua temperatura de fusão cria novas porosidades e pode induzir reações da fase de vapor com os boretos.

Diferentemente da sinterização sem pressão, a adição de Si como aditivo de sinterização demonstrou uma notável eficácia na otimização da sinterabilidade sob pressão do carbeto de boro. Esse processo permite a fabricação de compósitos com microestrutura fina, por meio da aplicação de técnicas de sinterização assistida por pressão. Algumas dessas técnicas são prensagem a quente [50,53,54], sinterização por plasma de centelhamento (SPS) [49,51,55] e compactação por pressão de plasma (P2C) [56], para as quais a faixa típica de pressão aplicada é de 30-110 MPa. Uma abordagem muito menos explorada é o uso de técnicas de processamento de alta pressão (> 1 GPa) [57–59], pois as instalações necessárias não estão amplamente disponíveis.

Uma pequena fração volumétrica da fase líquida ajuda significativamente no rearranjo das partículas, por um efeito lubrificante, e a formação de SiC como uma fase intergranular atua como um inibidor de crescimento de grão [52] e restringe o crescimento de grão do B₄C fixando os contornos de grão migratórios [49]. No entanto, existem resultados contraditórios na literatura em relação ao mecanismo de reação que levaria à produção de SiC nesses compósitos. Ma et al. [51] concluíram que o Si não reagiria com o carbeto de boro ou difundiria nele para formar uma solução sólida. Em vez disso, o Si reagiria com impurezas no pó inicial para formar

β -SiC e vidro borossilicato. Ye et al. [49], por sua vez, identificaram uma reação entre Si e B₄C, que levaria à formação de SiC, restando eventualmente algum Si residual. Seus resultados são semelhantes aos obtidos quando os compósitos B₄C-SiC são produzidos por *reaction bonding*.

Reaction bonding (ligação por reação) é uma alternativa para a produção de cerâmicas à base de B₄C com baixa porosidade, que utiliza a infiltração reativa de Si fundido em corpos verdes ou pré-sinterizados de carbetos de boro, que, adicionalmente, podem ter um certo teor de carbono livre. Além de preencher a porosidade aberta, a infiltração de Si fundido promove a dissolução de partículas de B₄C e carbono livre e a consequente precipitação de uma fase ternária de carbetos de boro (B₁₂(B,C,Si)₃) e partículas de SiC. Um controle adequado dos parâmetros que afetam o processo de infiltração/reação é importante para evitar que as propriedades do compósito sejam prejudicadas por uma estrutura não homogênea e/ou um excesso de Si não reagido [50,60–62].

2.3 CARBETO DE SILÍCIO

Nesta seção é feita uma revisão sobre as propriedades, que explicam a importância do carbetos de silício, e sobre as técnicas utilizadas para a sua sinterização.

2.3.1 Propriedades Gerais

O carbetos de silício (SiC) é um material cerâmico de grande importância e um dos mais estudados. Seus primeiros registros de observação foram feitos por Berzelius em 1824, enquanto sua síntese foi inicialmente proposta por Acheson em 1892, o que deu origem a um método amplamente utilizado industrialmente na atualidade [63,64].

O principal processo de produção industrial do SiC até hoje é o Processo Acheson. Nesse processo, fontes de carbono e sílica são misturadas e levadas a altas temperaturas próximas a 2600-3000°C. Sob condições controladas de temperatura, pressão e atmosfera, o carbono reduz a sílica para produzir SiC [65]. Assim, ele se tornou um material cerâmico de grande importância na indústria moderna, com propriedades únicas e um processo de produção consolidado.

Este cerâmico é um composto binário estável, formado por elementos abundantes na Terra, silício e carbono. Sua estrutura é baseada na coordenação tetraédrica do carbono e do silício, onde um átomo de silício/carbono se liga a quatro átomos de carbono/silício, respectivamente. A ligação Si-C apresenta um comprimento de ligação de 1,89 Å e é 88% covalente e 12% iônica [66,67].

O SiC apresenta mais de 250 polítipos, dependendo da estrutura cristalina, como, por exemplo, as formas hexagonais 4H e 6H-SiC e a fase cúbica 3C-SiC. Essas estruturas cristalinas são definidas por camadas empilhadas em diferentes sequências. Os átomos dessas camadas são organizados em três configurações, como por exemplo, a célula unitária 4H-SiC tem empilhamento ABCB e a célula unitária 6H-SiC é empilhada como ABCACB. O 3C-SiC cúbico tem empilhamento ABC. As estruturas cristalinas dos polítipos 4H, 6H e 3C-SiC são mostradas na Figura 4 [67].

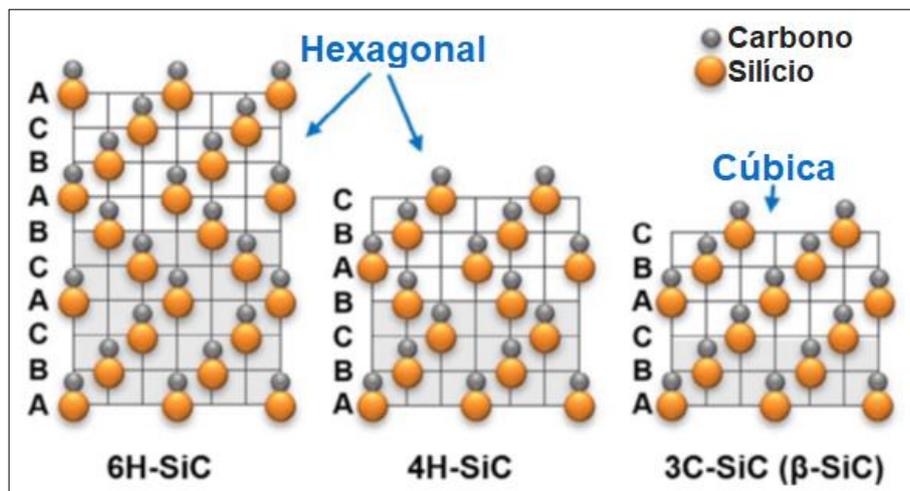


Figura 4. A sequência de empilhamento dos três polítipos de SiC mais comuns, 6H-, 4H- e 3C-SiC. Adaptado de [67].

Embora essa grande variedade de polítipos de SiC seja conhecida, os mais estudados e/ou encontrados mais regularmente são a estrutura de blenda de zinco (B3), também conhecida como polítipo 3C, e o polítipo hexagonal de estrutura wurzita 6H. A estrutura cúbica também é conhecida como beta β -SiC, enquanto as estruturas hexagonal e romboédrica (não cúbicas) são classificadas como alfa α -SiC [68,69].

O carbeto de silício é um material semicondutor refratário e duro, portanto, de grande interesse devido às suas propriedades únicas. Tais propriedades, como baixa densidade ($3,21 \text{ g/cm}^3$), alta dureza (25 - 28 GPa) e boa resistência à oxidação, reforçam esse interesse. Além disso, o SiC possui alto ponto de fusão ($\sim 2500 \text{ }^\circ\text{C}$), alta condutividade térmica (120 W/m.K) e baixo coeficiente de expansão térmica ($4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), bem como alta resistência mesmo em altas temperaturas [70,71]. Considerando essas propriedades mencionadas, esse cerâmico pode ser utilizado em diferentes aplicações, tais como peças de motores a diesel, turbinas a gás,

trocadores de calor industriais, sistemas de troca de energia em alta temperatura, filtros de gás quente, peças antiabrasivas em várias atmosferas, implantes médicos e espelhos ópticos [72,73].

O SiC tem atraído grande interesse em diversos campos, incluindo engenharia mecânica, engenharia de materiais e óptica, devido às suas propriedades superiores. A alta resistência, baixa densidade e boa resistência à oxidação tornam o SiC um material promissor para aplicações em altas temperaturas, como em turbinas a gás e sistemas de troca de energia. A alta dureza e resistência ao desgaste fazem do SiC uma excelente escolha para peças antiabrasivas em diversas atmosferas, enquanto a alta condutividade térmica é benéfica em aplicações de troca de calor. Por fim, o SiC também tem sido estudado para aplicações biomédicas, como implantes médicos, e para espelhos ópticos devido à sua alta estabilidade dimensional e baixo coeficiente de expansão térmica [70,73].

2.3.2 Produção de Sinterizados de Carbetos de Silício

As cerâmicas de SiC são materiais altamente desejáveis para diversas aplicações industriais devido às suas excelentes propriedades físicas e mecânicas. No entanto, a forte ligação covalente e o coeficiente extremamente baixo de autodifusão representam dificuldades na densificação de pós de SiC em temperaturas e pressões usuais [74]. Assim, torna-se necessário processar esse material em altas temperaturas no processo de sinterização, o que não é prático considerando as desvantagens do aumento da temperatura de sinterização.

Algumas técnicas de sinterização são utilizadas para a produção de carbetos de silício, como a ligação por reação (*Reaction Bonded SiC*) na presença de silício líquido, a prensagem isostática à quente (*Hot Isostatic Pressing - HIP*), a prensagem a quente (*Hot Pressing*), a sinterização por plasma de centelhamento (*Spark Plasma Sintering - SPS*) e a sinterização convencional ou sinterização sem pressão (*Pressureless Sintering*), que são frequentemente empregadas para obter cerâmicas totalmente densas e de alta qualidade [70,75].

Na ligação por reação, uma estrutura porosa formada pela mistura de carbetos de silício e resina termoplástica garante uma distribuição uniforme dos componentes, o que resulta em uma microestrutura homogênea. Além disso, a utilização de silício fundido ou vapor de silício acelera a reação química, reduzindo o tempo e a temperatura de sinterização necessários para obter cerâmicas densas. Durante esse processo, o carbono é convertido em carbetos de silício, que é então ligado às partículas originais do SiC. No entanto, apesar da alta densidade alcançada por meio desse processo, ainda podem ocorrer porosidade e grãos não reagidos na microestrutura final. Portanto, é importante considerar cuidadosamente a seleção dos materiais

utilizados na preparação da estrutura porosa, bem como as condições de infiltração reativa, a fim de minimizar esses defeitos e garantir uma microestrutura uniforme e densa [70,75].

A prensagem isostática a quente é um processo no qual o pó de carbetto de silício e aditivos são prensados em temperaturas que variam de 1850°C a 2000°C. Devido ao alto caráter covalente da ligação Si-C e ao baixo coeficiente de difusão do carbetto de silício, a sinterização só é possível com a aplicação de pressão. A adição de aditivos à mistura de pó de carbetto de silício pode melhorar a sinterização, promovendo o rearranjo atômico do material, melhorando a densificação e resistência mecânica. Além disso, o uso de aditivos pode controlar a formação de porosidade indesejada e a redução do tamanho dos grãos, aumentando ainda mais as propriedades mecânicas do material resultante. A usinagem posterior é frequentemente necessária para obter peças com geometria complexa e precisão dimensional [70,75].

A prensagem a quente melhora o rearranjo das partículas na fase inicial da sinterização e reduz a porosidade sem aumentar a força motriz necessária para a coalescência das partículas. Isso resulta em microestruturas mais finas e melhores propriedades mecânicas no SiC. A adição de um aditivo de sinterização líquido pode reduzir significativamente o tempo e a temperatura de sinterização do carbetto de silício. Por exemplo, com o uso de aditivos metálicos (Al, B e C) é possível formar uma fase líquida a 1650°C, sob uma pressão de 50 MPa, e obter pelo menos 95% de densidade relativa [75,76].

A técnica de sinterização por plasma de centelhamento sinteriza cerâmicas rapidamente através de pulsos de corrente elétrica aplicados a extremidades opostas da amostra dentro de uma matriz condutora. O aquecimento joule resulta em uma sinterização rápida em poucos minutos. Em comparação com a prensagem a quente ou a prensagem isostática a quente, a SPS aquece o molde e o compacto em pó diretamente através de um campo elétrico aplicado. As vantagens incluem um tempo de sinterização mais curto, o que restringe o crescimento do grão e mantém os grãos finos e homogêneos, bem como a capacidade de aumentar a densificação de cerâmicas de difícil sinterização, como o SiC, através da aplicação simultânea de uma carga uniaxial e uma corrente elétrica direta ou pulsada a um compacto em pó. Estudos demonstraram a eficácia da SPS em sinterizar SiC denso, como exemplo, um SiC foi produzido a 1950°C sob 100 MPa, alcançando densidade relativa de 97,5%, que pode ser aumentada para 98,8% com a adição de 3,1% em peso de boro e 0,86% em peso de carbono [75,77].

A sinterização convencional é um processo complexo para a densificação de sólidos covalentes que apresentam dificuldade de sinterização sem aplicação de pressão. Aditivos de sinterização, como metais e óxidos, são adicionados para aumentar a difusividade no sistema e controlar o crescimento de grãos, melhorando a densificação. Boro, carbetto de boro, carbono,

alumínio, alumina, ítria, óxidos de terras-raras e berílio são aditivos comumente usados. Eles são adicionados em quantidades que excedem o limite de solubilidade no cerâmico a ser densificado. A modificação da energia superficial do sistema ajuda a minimizar o crescimento exagerado de grãos e aumentar a taxa de dissolução/reprecipitação durante a sinterização [70,75].

Dependendo do tipo de aditivo utilizado, o SiC pode ser sinterizado via fase sólida ou líquida. A sinterização por estado sólido é um método que requer aditivos para reduzir o nível de energia de superfície do SiC a fim de densificá-lo. Carbono, boro e alumínio são alguns dos aditivos mais conhecidos nesse sistema [73,78]. No entanto, mesmo com esses aditivos, a temperatura de sinterização ainda é alta (acima de 2000°C), e a densificação do SiC continua sendo um desafio significativo. O produto gerado possui um baixo valor de resistência à flexão e de tenacidade à fratura, tornando inadequado seu uso em muitas aplicações, porém possuem boas propriedades em altas temperaturas [70].

Por outro lado, a sinterização por fase líquida é o método mais comumente utilizado para a fabricação de peças de SiC. A presença da fase líquida acelera a transferência de massa, reduz o tempo e a temperatura de sinterização (abaixo de 2000°C) e resulta em uma estrutura uniforme e de grão fino com propriedades físicas e mecânicas aceitáveis. O uso de Al₂O₃ juntamente com Y₂O₃ gera uma fase fundida, que melhora a sinterabilidade e reduz a temperatura de sinterização [70].

Além de Al₂O₃-Y₂O₃, outros aditivos têm sido usados para melhorar as propriedades físicas e mecânicas, bem como a microestrutura das cerâmicas de SiC. Esses aditivos incluem MgO, CaO, TiO₂, La₂O₃ e SiO₂ do grupo de óxidos, TiC do grupo de carbeto, TiB₂ e ZrB₂ de boreto, e AlN e TiN de nitreto. Cada um desses materiais proporciona propriedades específicas para as cerâmicas de SiC, inibindo o crescimento e a deformação do grão da matriz, melhorando as propriedades físicas e mecânicas e ativando mecanismos para melhorar a tenacidade. Por exemplo, a adição de CaO ou La₂O₃ juntamente com Al₂O₃ e Y₂O₃ diminui a temperatura eutética e melhora a sinterabilidade das amostras [70,75].

Alguns aditivos, como TiC, podem ser adicionados diretamente aos materiais de partida ou sintetizados *in situ* por reação de TiO₂ com uma fonte de carbono na estrutura. Em geral, as fases de reforço sintetizadas *in situ* resultam em melhores propriedades para cerâmicas devido a uma melhor distribuição de fases [70]. Portanto, o uso de aditivos na sinterização de cerâmicas SiC oferece uma abordagem promissora para melhorar suas propriedades e superar o desafio da baixa sinterabilidade. A seleção de aditivos apropriados e sua composição ideal requer

consideração cuidadosa de vários fatores, como a relação entre α -SiC e β -SiC, a quantidade e o tipo de aditivo, e a temperatura e o tempo de sinterização [75].

2.4 SINTERIZAÇÃO EM CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÃO

O processamento de alta pressão é uma abordagem muito atraente para sinterização de materiais de baixa sinterabilidade e produção de sinterizados com propriedades novas e/ou aprimoradas. A aplicação de alta pressão, além de promover maior compactação do pó de partida, altera as condições de sinterização, pois permite deformações plásticas e conexões mais íntimas e extensas entre as partículas, mesmo para materiais de baixa ductilidade [79,80].

Do ponto de vista termodinâmico, quando são aplicadas pressões da ordem ou superiores a 1 GPa, é possível induzir uma variação na energia livre mais significativa do que é observado na fusão do material em questão. Isso sugere a possibilidade de formação de estruturas cristalinas mais densas e com propriedades específicas [81–83].

Quando a alta pressão é utilizada, a temperatura pode ser independentemente explorada para modificar a cinética do processo estudado. No caso da sinterização de materiais cerâmicos, o processamento sob altas pressões abre a possibilidade de um significativo aumento na energia associada à densificação, dado por $P \cdot \Delta V$, o qual na sinterização por estado sólido com pressão reduzida é apenas associado com a redução da energia de superfície pela diminuição de poros. Consequentemente, é possível utilizar temperaturas mais baixas e/ou tempos menores para produzir corpos cerâmicos altamente densos, evitando o crescimento de grãos e possíveis mudanças na composição química.

A obtenção de altas densidades relativas por meio da aplicação de altas pressões, mesmo em temperaturas que podem ser tão baixas quanto cerca de 1/3 da temperatura absoluta de fusão do material, sem significativo crescimento de grão, pode ser explicada em termos do aumento da força motriz para a densificação. Essa força motriz é expressa como uma tensão de sinterização total (σ_s), que é composta por duas parcelas: $\sigma_s = k\gamma_s + \sigma_e$. Onde γ_s é a energia de superfície, k é a curvatura da superfície do poro e σ_e é a tensão efetiva resultante da aplicação de uma pressão externa.

A parcela $k\gamma_s$ corresponde à força motriz para um processo de sinterização sem aplicação de pressão externa, que corresponde à redução da energia de superfície pela redução/eliminação da porosidade. Durante os estágios intermediário e final da sinterização, a superfície do poro tende a assumir uma forma cilíndrica e esférica, respectivamente, o que implica que k é igual a $1/r$ para o estágio intermediário e $2/r$ para o estágio final.

A tensão efetiva resultante da aplicação de uma pressão externa é σ_e e é composta por duas parcelas: a pressão aplicada P, corrigida para o aumento local na pressão média nas fronteiras de grão devido à presença de poros, e o fator de concentração de tensão g . O fator g é função da porosidade e da forma dos poros e está em um limite de 1-3 para densidades relativas entre 0,6 e 1,0.

Portanto, é evidente que uma alta pressão aplicada pode significativamente aumentar a tensão de sinterização, diminuindo a temperatura necessária para obter alta densificação e, assim, pode limitar o crescimento de grão. Além disso, a aplicação de alta pressão pode produzir fratura de grãos mesmo para pós de materiais duros, o que fornece um pó inicial mais fino (antes do tratamento térmico) e superfícies novas, sem os riscos de contaminação presentes quando métodos anteriores de cominuição de pó são usados [17,18,84].

Para a geração de altas pressões, que no presente trabalho são pressões estáticas, utilizam-se dispositivos conhecidos como câmaras de alta pressão, cujo princípio de funcionamento consiste em aplicar uma força uniaxial a um meio transmissor de pressão que garanta a distribuição quase-hidrostática da pressão. Nesse contexto, as escolhas das configurações experimentais de câmaras de alta pressão variam e dependem da pressão desejada na amostra, do volume de material a ser processado, da temperatura a ser usada e das técnicas de análise para o tratamento em alta pressão [14,15]. Assim, foi utilizado neste trabalho o sistema “toroidal”, que é um dos diferentes tipos de bigornas de Bridgman. Esse sistema foi desenvolvido na antiga União Soviética e sua tecnologia de uso e de fabricação foram nacionalizados pelo Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados - LAPMA nos últimos anos [15,16].

O uso dessas condições extremas de pressão é bastante promissor para a produção de sinterizados de carbeto de alta dureza, pois permite o uso de temperaturas e tempos menores que os convencionais. No entanto, esta técnica ainda é pouco explorada para a produção de sinterizados densos a base de B_4C e de SiC , sendo encontrados poucos trabalhos sobre o assunto nos últimos anos.

Por exemplo, Liu L et al. [57] obtiveram um carбето de boro (B_4C) com densidade relativa de 99,65%, sem crescimento de grão, preparado sob pressão de 4,5 GPa, na temperatura de 1300°C por 5 min. Além disso, afirmaram que durante o processo de densificação, a deformação plástica é comprovadamente o mecanismo dominante, e que mais de 90% da densidade teórica é alcançada simplesmente com essa deformação. Matovic et al. [58] estudaram a sinterização em alta pressão de compósitos cerâmicos de B_4C-SiC , aplicando 4 GPa a 1500°C por 60 s, e obtiveram uma densidade relativa de 98% e dureza de 31 GPa, para

as razões B₄C:SiC de 50:50 e 75:25, respectivamente. Em outro trabalho, Matovic et al. [59] investigaram a sinterização de B₄C em alta pressão (4 GPa), usando temperatura de 1900°C por 60 s, encontrando uma densidade relativa de 99% e dureza de 37 GPa. Ainda, afirmaram que a obtenção de cerâmica B₄C com alta densidade relativa e aplicabilidade em condições extremas é possível através do procedimento de sinterização curto em condições extremas de pressão.

Autores como Gadzira et al. [85] estudaram a sinterização de SiC sob alta pressão, obtendo materiais super-duros ao sinterizar SiC-C em 1400-1800°C sob 4-6 GPa por 1 minuto. Por sua vez, Xie et al. [86] produziram um sinterizado de SiC com densificação total, adicionando apenas 4% em peso de Al₂O₃, utilizando um pó de nano-SiC a 1000-1300°C sob 4,0-4,5 GPa por 15-35 minutos. Eles concluíram que a microdureza e a densidade do cerâmico aumentaram com o aumento da temperatura de sinterização, pressão e tempo de processamento. Uma alternativa para a utilização da alta pressão na sinterização de cerâmicas de SiC é evitar o uso de aditivos de sinterização. Matovic et al. [87] sinterizaram nanopartículas de β-SiC sob alta pressão, atingindo uma densidade relativa de cerca de 98% após a aplicação de uma alta pressão de 4 GPa a 1500°C por 1 minuto, sem a adição de agentes sinterizantes. O material sinterizado apresentou uma microestrutura sem porosidade e tamanho de grão na faixa nano, caracterizando-o como uma cerâmica nanocristalina monolítica de SiC. A nano-dureza e o módulo de elasticidade do material apresentaram valores elevados, atingindo 32 GPa e 420 GPa, respectivamente.

A partir de todo o contexto apresentado, alguns avanços são esperados com os resultados desse trabalho, podendo-se destacar os seguintes: uso da técnica de altas pressões para combinar alta densificação sem crescimento de grão, possibilitando a produção de compósitos à base de B₄C e de SiC altamente densificados, com temperatura relativamente baixa e tempos de sinterização curtos; explorar a variação da temperatura de fusão dos ligantes, como Si e Al, para obter compósitos B₄C-Si e SiC-Al com microestrutura e propriedades que não podem ser obtidas por outras técnicas; identificação de alterações nas características estruturais do carbeto de boro por reação com Si fundido, porém em condições bem diferentes dos compósitos produzidos por sinterização em pressões mais baixas ou por ligação por reação, comumente encontrados na literatura; e produção de compósitos B₄C-SiC, SiC-TiC e SiC-Al₂O₃ com microestrutura particularmente fina em um processo com uma única etapa de sinterização.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PROPOSTA DO TRABALHO

O presente trabalho pretende contribuir para o entendimento da sinterização do carbeto de boro e carbeto de silício, que como apresentado anteriormente, é dada como extremamente difícil. Dessa forma, o objetivo principal é explorar a possibilidade de produção de compósitos e cermetos através do uso de aditivos de sinterização e/ou técnicas de sinterização assistida por condições extremas de pressão e estudar as propriedades dos materiais obtidos. Para isso, o esforço experimental foi dividido em duas etapas principais.

Para a etapa inicial e exploratória deste trabalho, propôs-se a sinterização de B_4C em alta pressão com diferentes aditivos de sinterização (Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti), visando definir um sistema que apresentasse, se possível, características semelhantes às dos cermetos. O estudo teve como objetivos adquirir experiência e habilidade no uso da técnica de alta pressão, além de investigar o efeito dos aditivos de sinterização nas propriedades do material processado.

A segunda etapa deste estudo foi concebida com base nos resultados iniciais da etapa exploratória, e foi dividida entre os carbeto de alta dureza objetos desse estudo, B_4C e SiC. Inicialmente, propôs-se um estudo aprofundado do sistema formado pela mistura de pós de B_4C com Si, com o objetivo de produzir um compósito de B_4C -SiC e de B_4C -Si, sendo este último com uma microestrutura semelhante à encontrada em cermetos. Após adquirir experiência com o uso da técnica de alta pressão e de aditivos de sinterização, propôs-se o estudo do sistema formado pela mistura de pós de SiC com Ti e de SiC com Al.

Na Figura 5 é apresentado um fluxograma ilustrando os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

3.2 MATERIAIS DE PARTIDA

Como materiais de partida, foram utilizados os pós cerâmicos de carbeto de boro e carbeto de silício, além dos pós elementares utilizados como aditivos (Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti, Al). Na Tabela 1 são apresentadas as especificações fornecidas pelos fabricantes dos materiais utilizados no presente trabalho.

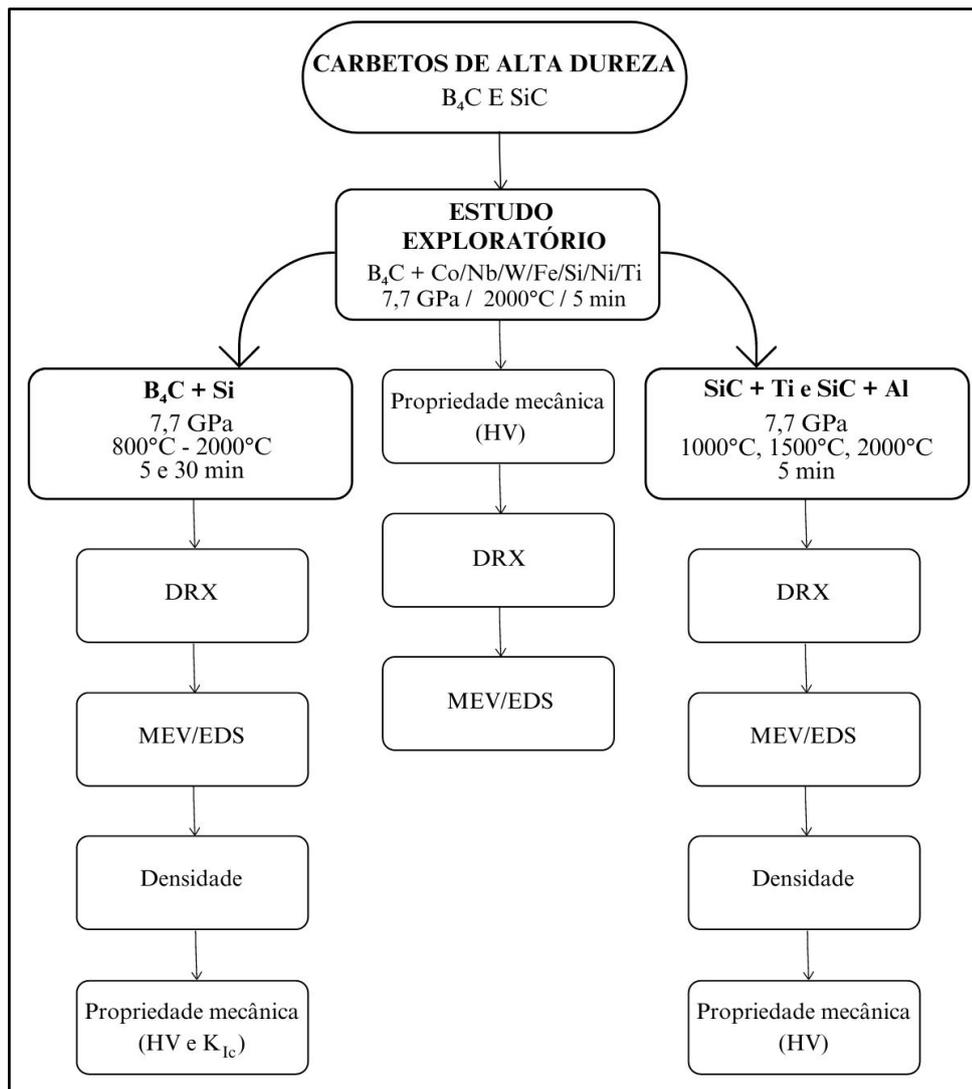


Figura 5. Fluxograma do procedimento experimental.

Tabela 1. Especificações dos materiais de partida fornecidas pelos fabricantes.

Material	Especificação
Carbeto de boro (B ₄ C)	D 50% = 0,8 μm; grau HS
Carbeto de silício (β-SiC)	D 50% = 0,4 – 0,9 μm; grau BF 12
Cobalto (Co)	1,6 μm; pureza de 99,8%
Nióbio (Nb)	≤ 44 μm; pureza de 99,8%
Tungstênio (W)	-
Ferro (Fe)	44 μm
Silício (Si)	4,9 μm; alta pureza
Níquel (Ni)	< 1 mm; pureza 99,7%
Titânio (Ti)	< 20 μm; pureza de 99,7%
Alumínio (Al)	-

3.2.1 Preparação e Mistura dos Pós

Antes do início do estudo exploratório, o pó de carбето de boro passou por um processo de lavagem com metanol P. A., com concentração de 99,8%, objetivando remover o filme de óxido (B_2O_3 , HBO_2 , H_3BO_3) [35] formado na superfície das partículas. A lavagem ocorreu por ultrassom, na proporção de 3 mL de metanol por grama de pó, durante uma hora. Em seguida, o pó foi exposto ao ar, secando em temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente, uma amostra desse B_4C foi produzida principalmente para ter uma referência das possíveis alterações associadas ao uso dos aditivos.

A mistura dos pós para o estudo exploratório foi realizada utilizando o ultrassom, com metanol como meio, por 30 min. A composição da mistura foi definida em 90% mol de B_4C e 10% mol de ligantes. Como o objetivo inicial era fazer um comparativo dos resultados entre os diferentes aditivos, decidiu-se pelo uso da fração molar, evitando assim ter problemas nos comparativos devido as massas específicas diferentes de cada aditivo.

Para a segunda etapa do trabalho, na tentativa de obter uma boa homogeneização e desaglomeração da mistura dos pós, foi utilizado um moinho de alta energia (Spex 5100, Mixer Mill). Testes com diferentes tempos (10, 20 e 30 min) de mistura foram realizados, sendo o tempo de 10 min suficiente para alcançar os objetivos desejados. A mistura foi realizada dentro de um jarro com uma bola de 8 mm de diâmetro, ambos de aço inoxidável. Para essa etapa, a composição da mistura foi definida como 90% em peso de B_4C e 10% em peso de Si, para o sistema B_4C -Si. Como o sistema já havia sido definido, readequou-se a composição para fração mássica, utilizando valores mais próximos aos correntemente usados em estudos da literatura, para ter uma comparação mais direta com trabalhos em que o Si é usado como aditivo.

Ainda nessa etapa, também foram realizadas as misturas referentes ao outro carбето de alta dureza em estudo, o SiC. Neste caso, as composições das misturas foram definidas como 88% em peso de SiC e 12% em peso de Ti, para o sistema SiC-Ti, e 90% em peso de SiC e 10% em peso de Al, para o sistema SiC-Al. Os parâmetros utilizados foram os mesmos descritos anteriormente, ou seja, mistura dentro de um jarro de aço inoxidável por 10 min.

3.2.2 Pré-Compactação das Amostras

Para o processamento em condições extremas de pressão, as amostras necessitaram de uma preparação prévia, onde os pós de B_4C , sem aditivos, e das misturas de B_4C com os aditivos foram pré-compactados a 200 MPa em uma matriz metálica, obtendo pastilhas de 3 mm de diâmetro e 2,6 mm de espessura.

3.3 PROCESSAMENTO SOB PRESSÕES EXTREMAS E TEMPERATURA

O método de processamento das amostras pré-compactadas consistiu em submeter as mesmas à pressão extrema de 7,7 GPa em temperatura ambiente, sendo depois aquecidas até uma temperatura determinada, permanecendo por 5 ou 30 min, e então resfriadas. As taxas de aquecimento e de resfriamento foram de aproximadamente 300°C/min. Após o resfriamento da amostra, a pressão era liberada, finalizando o processamento. As Tabelas 2 a 4 apresentam a composição e as condições de processamento de cada amostra investigada.

Tabela 2. Composição e condições de processamento das amostras sinterizadas no estudo exploratório.

Composição das amostras	Condições de sinterização	
	Temperatura (°C)	Tempo de processamento (min)
B ₄ C + 10% mol Co	2000	5
B ₄ C + 10% mol Nb	2000	5
B ₄ C + 10% mol W	2000	5
B ₄ C + 10% mol Fe	2000	5
B ₄ C + 10% mol Si	2000	5
B ₄ C + 10% mol Ni	2000	5
B ₄ C + 10% mol Ti	2000	5
B ₄ C	2000	5

Tabela 3. Composição e condições de processamento das amostras sinterizadas do sistema B₄C + Si.

Composição das amostras	Condições de sinterização	
	Temperatura (°C)	Tempo de processamento (min)
B ₄ C + 10 wt% Si	800	5
B ₄ C + 10 wt% Si	1000	5
B ₄ C + 10 wt% Si	1000	30
B ₄ C + 10 wt% Si	1200	5
B ₄ C + 10 wt% Si	1200	30
B ₄ C + 10 wt% Si	1500	5
B ₄ C + 10 wt% Si	2000	5

Tabela 4. Composição e condições de processamento das amostras sinterizadas do sistema SiC + Ti e SiC + Al.

Composição das amostras	Condições de sinterização	
	Temperatura (°C)	Tempo de processamento (min)
SiC + 12 wt% Ti	1000	5
SiC + 12 wt% Ti	1500	5
SiC + 12 wt% Ti	2000	5
SiC + 10 wt% Al	1000	5
SiC + 10 wt% Al	1500	5
SiC + 10 wt% Al	2000	5

Os processamentos de alta pressão foram realizados usando câmaras do tipo toroidal em uma prensa hidráulica de 400 tonf. Essas câmaras são compostas por duas metades simétricas, que contém as bigornas de metal duro, apresentando um perfil que é a combinação de uma calota esférica central circundada por um semi-toróide, garantindo uma distribuição uniforme de pressão em toda a câmara. Os pistões são cintados por uma série de anéis concêntricos de aço, garantindo a estabilidade da câmara durante a compressão. A Figura 6 é uma representação esquemática do equipamento de alta pressão usado neste trabalho, disponível no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – LAPMA, da UFRGS.

Nesse tipo de sistema de câmaras de alta pressão, um componente fundamental é colocado entre as duas metades simétricas da câmara, conhecido como gaxeta (Figura 6 (c)). Juntamente com a célula de reação (Figura 6 (d)), construída com peças de diversos materiais, elas possuem funções múltiplas, atuando como selo mecânico, sustentação lateral dos pistões de metal duro, meio transmissor de pressão e isolante térmico. A geometria utilizada proporciona uma considerável sustentação e distribuição homogênea da pressão no interior da câmara, permitindo alcançar pressões de até cerca de 10 GPa [15].

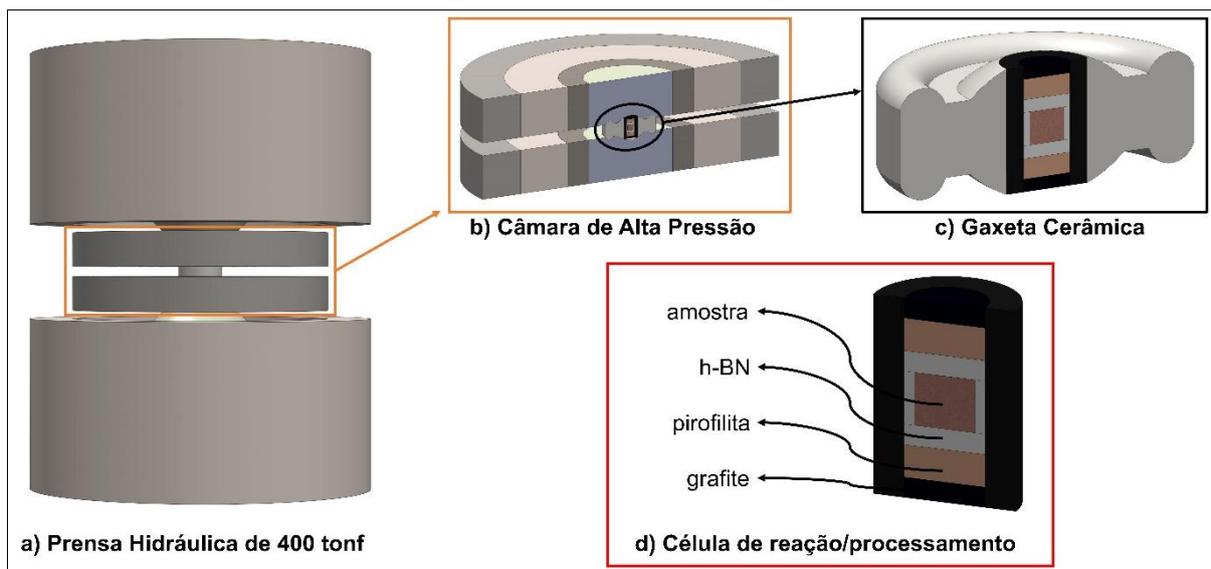


Figura 6. Desenho esquemático do equipamento de alta pressão: (a) a câmara de alta pressão do tipo toroidal colocada entre os pistões da prensa hidráulica, (b) seção de corte da câmara do tipo toroidal indicando a posição da gaxeta cerâmica, (c) seção da gaxeta cerâmica e célula de reação, e (d) detalhes da célula de reação/processamento.

As gaxetas possuem um papel fundamental nos processamentos, requerendo cuidados especiais em sua fabricação. No LAPMA, foram produzidas gaxetas a partir da mistura de pó de carbonato de cálcio (CaCO_3) e 15% de alumina (Al_2O_3), aos quais foram adicionados 20% de ligante álcool polivinílico (PVA - Airvol 540), em relação ao peso desses materiais, na forma de solução aquosa com concentração de 10%. Após a secagem em temperaturas de até 60°C , a umidade controlada de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução é atingida, seguida de moagem e peneiramento do pó. Em seguida, uma quantidade de material é pesada para compactar uma gaxeta com altura central de 9,8 mm utilizando uma matriz adequada e pressões de compactação de 0,2 GPa. As gaxetas são posteriormente secas a 100°C por uma hora em estufa.

Uma célula de reação/processamento é montada dentro da gaxeta, consistindo em um forno resistivo de grafite, discos de pirofilita e uma cápsula de nitreto de boro hexagonal (h-BN). Um cilindro oco de grafite é responsável pelo aquecimento da amostra por efeito Joule, com bases circulares separadas. Os discos de pirofilite são colocados entre as bases de grafite e, quando tratados termicamente ($1100^\circ\text{C}/45$ min), melhoram a eficiência na geração de altas pressões. Além disso, atuam como isolantes elétricos, contribuindo para a eficiência do aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre a amostra. Entre os discos de pirofilite, dentro do cilindro de grafite, coloca-se o cilindro de nitreto de boro hexagonal, que atua como

isolante elétrico e possibilita uma distribuição homogênea de temperatura e pressão. O h-BN é um sólido macio com alta inércia química e boa condutividade térmica. A amostra pré-compactada foi colocada no interior do cilindro de h-BN.

Para o processamento das amostras, utilizou-se uma prensa hidráulica de alta rigidez e estabilidade. A força aplicada pela prensa é monitorada por meio da pressão de óleo, medida por um manômetro acoplado a mesma. A prensa possui um sistema de acionamento que permite ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, além de mantê-la constante durante o tempo necessário para o processamento das amostras.

O aquecimento é controlado por um transformador do tipo Variac, com o secundário acoplado ao primário de um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário é utilizada para calcular a potência elétrica necessária para o aquecimento, que ocorre por meio do forno de grafite. As temperaturas alcançadas durante o processo de aquecimento podem atingir valores de até 2000°C. Durante o processo de aquecimento, mantém-se um fluxo de ar comprimido constante entre a câmara e os pistões da prensa, a fim de minimizar o aquecimento dos pistões.

A obtenção da pressão na amostra não é possível diretamente a partir da razão entre a força e a área, devido à geometria complexa de aplicação de força utilizada. Portanto, é necessário realizar uma calibração de pressão com materiais apropriados, a fim de estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara para uso em processamentos posteriores. Essa calibração foi realizada previamente medindo as alterações na resistividade elétrica associadas às transições de fases do Bi (2,5 e 7,7 GPa) induzidas por pressão.

Para calibrar a pressão usada nos experimentos, foi necessário realizar uma alteração na configuração utilizada para os processamentos. Isso envolveu cortar o cilindro de grafite em duas metades para servir como eletrodos para a medida elétrica, como mostrado na Figura 7. O calibrante é um condutor elétrico e é conectado a dois terminais de cobre que entram em contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite. Para isolar o sistema de medida, um disco de cartolina é colocado sobre a amostra. É importante cuidar da posição do calibrante para garantir que esteja posicionado somente sobre a amostra e que a transição seja observada apenas quando a amostra estiver sob a pressão de transição. Isso garante que não existam gradientes de pressão significativos sobre o calibrante.

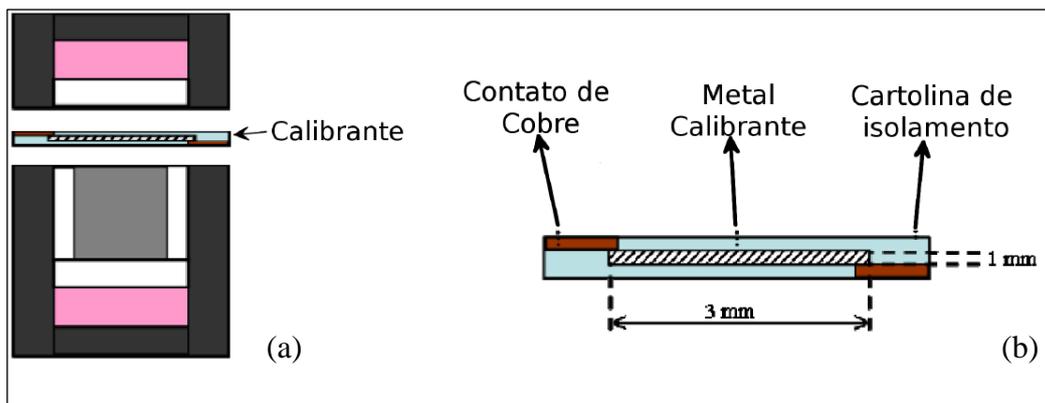


Figura 7. (a) Montagem para a calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante. Adaptado de [16].

Durante o experimento de calibração, passa-se uma corrente elétrica constante através do calibrante gerando uma tensão, que varia com a mudança da sua resistência elétrica, sendo esta, o indicador da força que deve ser aplicada para induzir a transição de fase. Na Figura 8 é mostrada a curva de calibração de pressão com o bismuto, para as amostras de carbetto de boro.

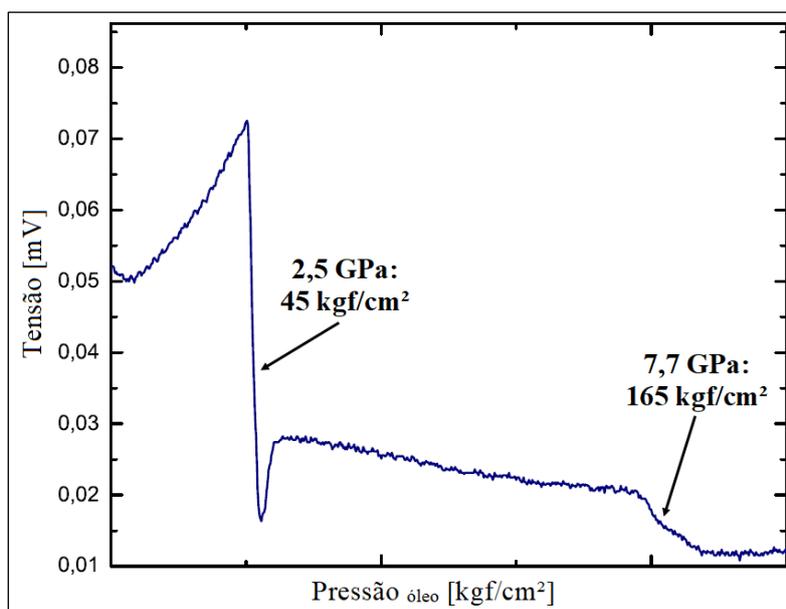


Figura 8. Curva de variação da tensão em função da força aplicada usando o bismuto como calibrante, para a amostra de carbetto de boro.

Após a calibração de pressão, usando o mesmo tipo de célula de reação, com uma amostra de carbetto de boro e uma gaxeta do mesmo lote a ser utilizado nos processamentos posteriores, é realizada a calibração de temperatura no conjunto. Para isso, utiliza-se um termopar de Pt – PtRh 13% inserido diametralmente e confinado em um tubo de alumina para

isolamento elétrico (Figura 9). A junção do termopar é posicionada no centro da amostra, e após submeter o conjunto à pressão desejada, a potência elétrica é aumentada sistematicamente para o aquecimento, estabelecendo uma correlação entre esta e a temperatura no interior da amostra, medida pela leitura da tensão gerada pelo termopar (Figura 10).

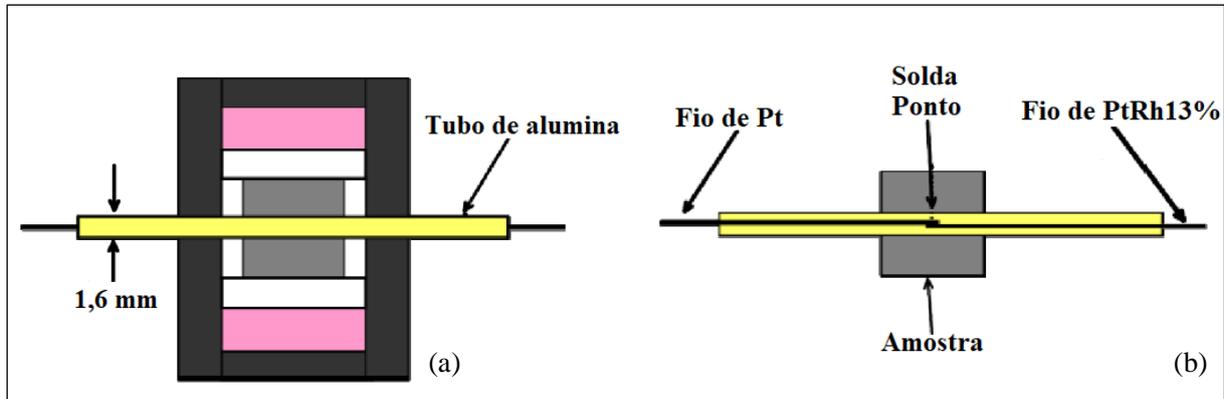


Figura 9. (a) Montagem para a calibração de temperatura e (b) detalhe do posicionamento do termopar. Adaptado de [16].

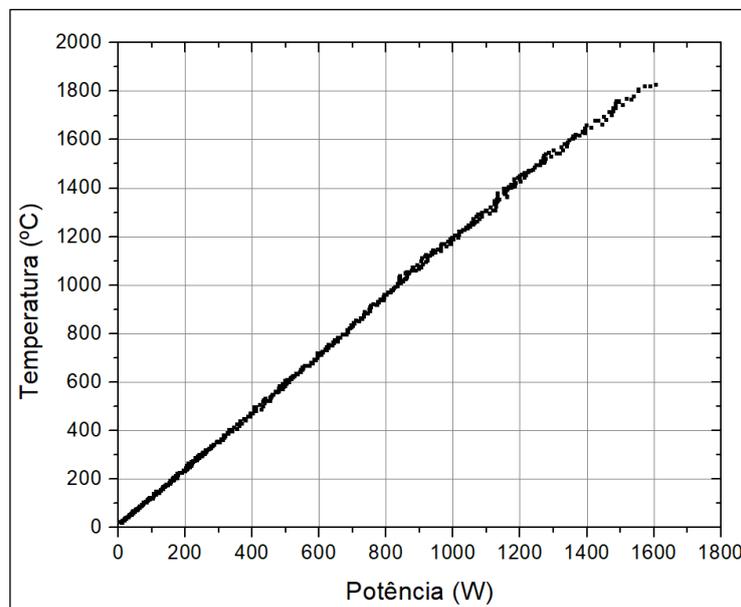


Figura 10. Curva de calibração de temperatura à pressão de 7,7 GPa.

É importante ressaltar que as calibrações de pressão e temperatura são específicas para cada geometria de configuração, par de câmaras, lote de gaxetas e amostra utilizados. Após a obtenção das curvas de calibração, as amostras são processadas controlando apenas a força e a potência elétrica aplicadas durante o tempo de processamento desejado. Detalhes do

equipamento de alta pressão e dos procedimentos de calibração podem ser encontrados em ref [88].

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras, após o processamento, foram cuidadosamente separadas dos demais elementos da célula de reação e passaram por uma limpeza mecânica para eliminar resíduos. Em seguida, foram embutidas em resina poliéster e, após a cura, foram usinadas num formato apropriado para uso na politriz automática Minimet 1000 da Bueller.

Para deixar as superfícies das amostras processadas planas, foi realizado um polimento úmido em um disco de ferro fundido usando pasta de diamante grosseira ($\sim 30 \mu\text{m}$). Depois, foi feito o polimento fino em um pano com pasta de diamante de tamanho de grão decrescente ($15 \mu\text{m}$ até $0,25 \mu\text{m}$). Dessa forma, com a preparação ceramográfica, foi possível obter uma superfície plana e uniforme das amostras para que elas pudessem ser posteriormente caracterizadas.

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas ocorreu através da análise das medidas de difração de raios X utilizando um Difratorômetro Siemens, Kristalloflex D500 (para os pós de partida), e um Difratorômetro Rigaku, Ultima IV (para as amostras sinterizadas), ambos operados com um tubo de cobre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e monocromador de grafite. Os padrões de difração foram obtidos na faixa angular $10^\circ - 90^\circ$, e com um de passo de $0,05^\circ$.

A identificação das fases presentes em cada amostra foi realizada com o uso do *software* Crystallographica Search-Match, (Version 3, 0, 1, 1 with RDB support, Copyright © 1996-2008 Oxford Cryosystem). As alterações nos parâmetros de rede das fases identificadas foram verificadas através de ajuste dos padrões de difração pelo método Rietveld, usando o *software* livre Powder Cell for Windows (PCW) [89].

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para uma identificação mais apropriada das características microestruturais das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura MEV modelo JEOL JIB 4500 com um espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDS). Utilizando os modos de imagem por elétrons secundários e retroespalhados, foi possível obter uma melhor condição de contraste entre as fases.

3.4.3 Densidade

Para determinar a densidade relativa (ρ) das amostras produzidas foi empregada a técnica de picnometria. Foi utilizado um picnômetro especialmente projetado, compatível com o pequeno tamanho das amostras, que tinham massa em torno de 0,032 g e volume em torno de 0,018 cm³.

A taxa de evaporação da água foi monitorada durante as medições das massas do picnômetro com água, de modo que apenas a água contida em seu interior fosse levada em consideração. O picnômetro foi preenchido com água deionizada recém fervida e sua massa foi medida por 30 min em intervalos de 1 min usando uma balança analítica de precisão de 10⁻⁴ g, em um ambiente com temperatura controlada. O valor estável obtido após tipicamente 20 min foi considerado para o cálculo da densidade. Para cada amostra, a avaliação da densidade foi repetida seis vezes.

O cálculo da densidade relativa leva em consideração a massa do picnômetro com água (m_{pa}), a massa do picnômetro com água e com a amostra (m_{paa}), e a massa da amostra seca (m_a), como pode ser visto na Equação 1:

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_{paa} + m_{pa}} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

A propagação de erro foi calculada, de maneira a estimar a incerteza associada aos valores medidos da massa específica. Para isso, foi determinada a derivada parcial em relação a massa seca da Equação 1, como apresentada na Equação 2:

$$\frac{\partial \rho}{\partial m_a} = \frac{m_a}{(m_a - m_{paa} + m_{pa})^2} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (2)$$

e foram incluídos os termos quadráticos correspondentes na soma, o que determina a incerteza resultante, como apresentado na Equação 3.

$$\partial \rho^2 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_a} \right)^2 \cdot (\Delta m_a^2 + \Delta m_{paa}^2 + \Delta m_{pa}^2) \quad (3)$$

3.4.4 Dureza Vickers e Tenacidade à Fratura

A dureza Vickers (H_v) foi determinada pelo microdurômetro Shimadzu, tipo M, baseando-se na norma ASTM C1327-15. Foram feitas 10 impressões em cada amostra, previamente polida, aplicando uma carga de 9,8 N durante 15 s. Os comprimentos das diagonais das impressões de dureza foram medidos utilizando microscopia óptica (Carl Zeiss AXI-OTECH 25HD).

A tenacidade à fratura foi avaliada por K_{Ic} , calculada usando o comprimento das trincas radiais medido a partir dos vértices das impressões de dureza, por meio da Equação 4, onde H_v é a dureza Vickers, a é a meia diagonal da indentação e c é o comprimento radial da trinca [90].

$$K_{Ic} = 0,203 \cdot H_v \cdot a^{1/2} \cdot (c/a)^{-3/2} \quad (4)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já exposto, esse estudo visa contribuir para um melhor entendimento da sinterização do carbeto de boro e carbeto de silício, que é conhecida por ser extremamente difícil. O objetivo principal é explorar a possibilidade de produção de compósitos e cermetos utilizando aditivos de sinterização e/ou técnicas de sinterização assistida por condições extremas de pressão, e estudar as propriedades dos materiais resultantes. Assim, busca-se obter sinterizados densos à base de B_4C e SiC em temperaturas mais baixas e em tempos de sinterização muito mais curtos do que os exigidos pelos métodos convencionais.

A partir disso, os resultados de um estudo exploratório do efeito de diferentes aditivos na sinterização de carbeto de boro são apresentados e discutidos na seção 4.1. Na seção 4.2, são apresentados e discutidos os resultados da produção de sinterizados a partir da mistura de B_4C + Si e, por fim, na seção 4.3, os resultados da produção de sinterizados a partir da mistura de SiC + Ti e SiC + Al.

4.1. ESTUDO EXPLORATÓRIO DO EFEITO DE DIFERENTES ADITIVOS NA SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE BORO

A seguir são apresentados os resultados de um estudo inicial e exploratório da sinterização em alta pressão de B_4C com o uso de diferentes aditivos. Esse estudo teve como objetivos adquirir experiência e dominar o uso da técnica de alta pressão e investigar o efeito do uso de aditivos de sinterização nas propriedades do material processado. Nesta etapa, foram realizadas análises de propriedades mecânicas, composição de fases e microestrutural dos sinterizados produzidos em alta pressão.

4.1.1 Propriedades Mecânicas

Com o objetivo inicial e exploratório de avaliar o estado da sinterização das amostras submetidas ao processamento de alta pressão e alta temperatura, a propriedade mecânica dureza foi medida nos compactos obtidos. Na Figura 11 são apresentados os valores médios de dureza Vickers obtidos para as amostras produzidas a partir das misturas dos pós de B_4C + 10 % mol de aditivos (Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti) processadas em 7,7 GPa, na temperatura de 2000°C por 5 min. A dureza Vickers média da amostra produzida unicamente com pó de B_4C , sem aditivos, foi $18,37 \pm 1,35$ GPa, utilizada aqui para fins comparativos. A dureza medida é relativamente baixa para este tipo de material [29,31,32], sendo um indicativo de que a temperatura e o tempo utilizados ainda são insuficientes para produzir corpos puros altamente sinterizados de B_4C .

Para as amostras produzidas a partir das misturas dos pós, os valores de dureza Vickers variaram de acordo com o aditivo utilizado como auxiliador da sinterização. Considerando a dispersão dos resultados das medidas, as durezas encontradas estão dentro de uma mesma faixa de valor para todas as amostras, excluindo aquela com o aditivo Ti. Porém, considerando apenas os valores médios de dureza, o mais baixo (~ 17 GPa) e mais alto (~ 24 GPa) foram obtidos para as amostras produzidas usando Co e Ti, respectivamente. Para complementar os resultados referentes a propriedade mecânica dureza, com intuito de entender os diferentes valores encontrados e suas dispersões, análises de DRX e MEV/EDS foram realizadas.

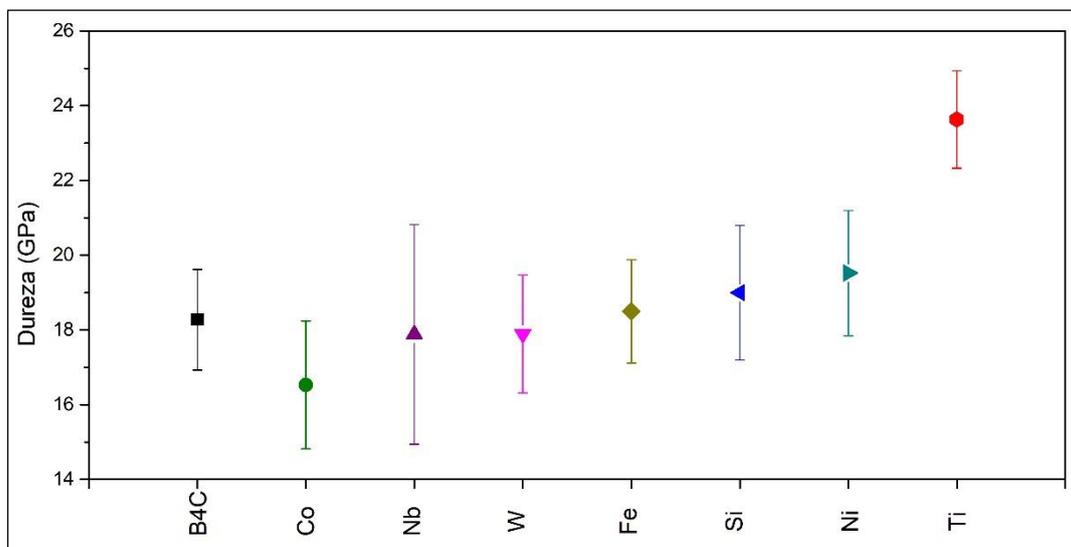


Figura 11. Valores médios de dureza Vickers das amostras produzidas a partir das misturas dos pós de B₄C + 10 % mol de aditivos (Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti). Pode-se encontrar na literatura valores de 25 a 47 GPa para sinterizados de alta qualidade de carbeto de boro, dependendo do método de preparação [29,31,32].

4.1.2 Composição de Fases

A Figura 12 apresenta os padrões de DRX das amostras produzidas a partir das misturas dos pós de B₄C + 10% mol de aditivos (Ti, Si, Co, Ni, Fe, W, Nb) processadas em 7,7 GPa, na temperatura de 2000°C por 5 min. Com o objetivo de comparar os resultados, o DRX da amostra processada de carbeto de boro, sem uso de aditivos, foi apresentado; verificam-se apenas os picos relacionados ao carbeto de boro e grafite, não havendo evidências da formação de qualquer fase contendo oxigênio durante o procedimento de sinterização em alta pressão.

Para as amostras produzidas a partir das misturas dos pós de B₄C com os aditivos, os resultados de DRX mostram, além da presença das fases já identificadas anteriormente (carbeto

de boro e grafite), a formação de novas fases de boretos em todos os casos, exceto para a amostra produzida utilizando Si como aditivo de sinterização. Nesse caso, foi observada a formação de carbeto de silício e ausência da fase de grafite. Além disso, não foi observado o pico de difração associado à fase elementar de partida, o que indica que esta foi consumida durante o processo de sinterização reativa em alta pressão.

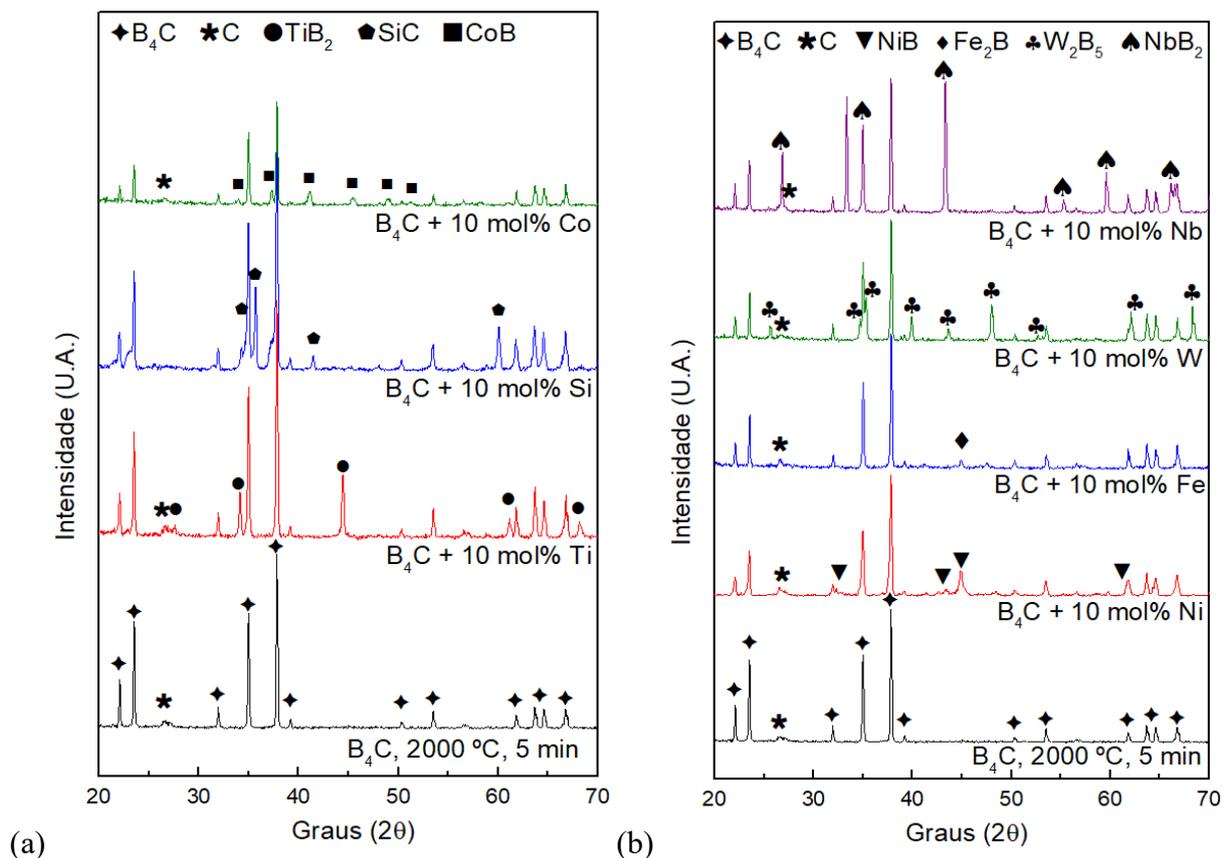
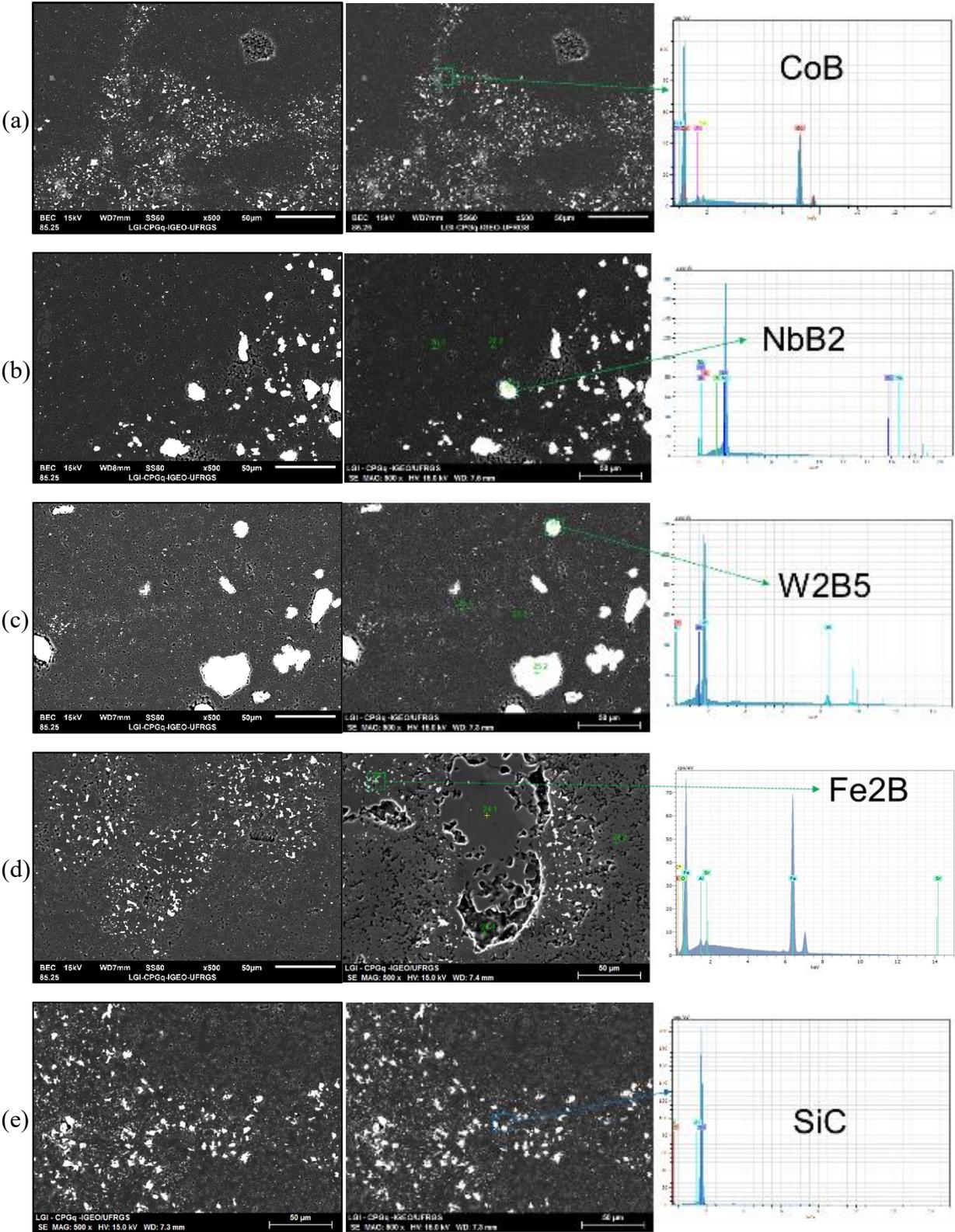


Figura 12. Padrões de DRX das amostras sinterizadas: (a) B_4C puro e B_4C + 10% mol de aditivos (Ti, Si, Co); (b) B_4C puro e B_4C + 10% mol de aditivos (Ni, Fe, W, Nb).

4.1.3 Análise Microestrutural

A Figura 13 apresenta as imagens de MEV e os espectros de raios X característicos obtidos em regiões selecionadas das amostras produzidas a partir das misturas dos pós de B_4C + 10% mol de aditivos (Co, Nb, W, Fe, Si, Ni, Ti) processadas em 7,7 GPa, na temperatura de 2000°C por 5 min. Os resultados de EDS mostram que as regiões mais brilhantes estão associadas àquelas ricas em um dos ligantes utilizados na mistura, e a partir dos resultados de DRX, pode-se associar às novas fases de boretos e carbeto (para o caso do ligante Si). Porém, mesmo que não foi observado o pico de difração associado à fase elementar de partida para essas amostras, não pode ser descartada a possibilidade da existência de aditivos livres, sem ter

ocorrido reação, que estariam com a estrutura altamente deformada em função da alta pressão aplicada durante o processamento.



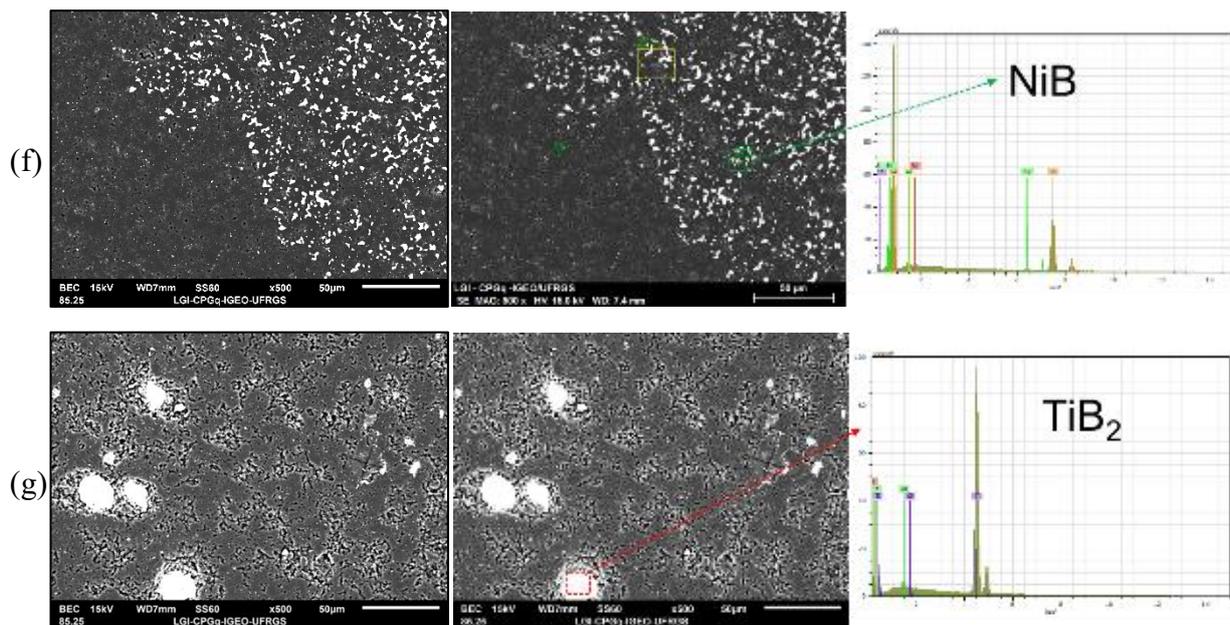


Figura 13. Micrografias de MEV das superfícies polidas de amostras sinterizadas a partir das misturas dos pós de B_4C + 10% mol de aditivos (imagens à esquerda). Medições de EDS em regiões selecionadas das amostras sinterizadas são mostradas à direita. Os grãos mais escuros são B_4C e os grãos mais brilhantes são regiões ricas em aditivos: (a) Co; (b) Nb; (c) W; (d) Fe; (e) Si; (f) Ni e (g) Ti.

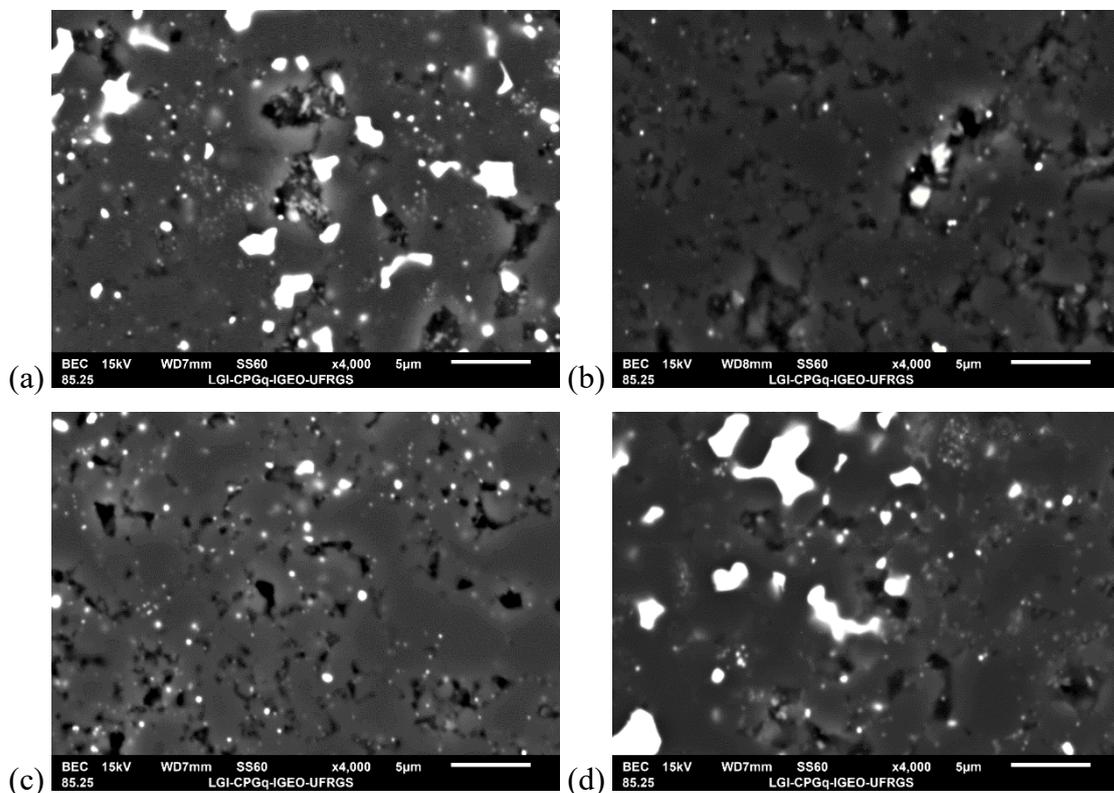
Analisando as micrografias de todas as amostras, estas regiões brilhantes não estão homogeneamente distribuídas na matriz de B_4C , o que indica que o processo de homogeneização das misturas, inicial e exploratório, pode não ter sido adequado. Soma-se a isso, o fato de que em alta pressão ocorre severa extrusão dos grãos dos aditivos entre os grãos do carbeto de boro, favorecendo o surgimento de aglomerados. Assim, a dispersão na matriz cerâmica dessas regiões brilhantes não foi facilitada, verificando-se a formação de aglomerados dos pós elementares.

Os diferentes tamanhos de grãos, obtidos após os processamentos, para as novas fases de boretos e carbetos, estão relacionados a fatores como: tamanho do grão dos pós elementares de partida distintos para cada um dos aditivos utilizados; formação de aglomerados; cada aditivo possuir uma temperatura de fusão diferente na pressão de 7,7 GPa (conforme observado na Tabela 5). Este último fator, contribuiu para a ocorrência da sinterização reativa, em alguns casos com presença de fase líquida. Provavelmente, a reatividade não tenha sido total para todos os aditivos, como exemplo o W, que apresenta tamanhos de aglomerados na ordem de 10-50 μm . No centro dos maiores aglomerados, certamente ainda há W puro, sem reação, formando a fase W_2B_5 principalmente nos contornos de grão.

Tabela 5. Temperatura de fusão em função da pressão de processamento (7,7 GPa) para os diferentes aditivos de sinterização.

Aditivo de sinterização	Temperatura de fusão em pressão atmosférica	Temperatura de fusão na pressão de 7,7 GPa	Referência
Co	1495°C	~1800°C	[91]
Nb	2477°C	-	-
W	3422°C	~3850°C	[91]
Fe	1538°C	~1800°C	[91]
Si	1410°C	~950°C	[91,92]
Ni	1455°C	~1700°C	[91]
Ti	1668°C	~2000°C	[93]

A Figura 14 apresenta as imagens de MEV/BSE, com maior ampliação, das superfícies polidas das amostras sinterizadas em alta pressão (7,7 GPa) e em 2000°C por 5 min, com os diferentes aditivos. Analisando qualitativamente as micrografias, não foi observado nenhum crescimento significativo de grão para a fase B_4C , em um comparativo com o tamanho de grão do pó de partida ($D_{90\%} < 3 \mu m$). Além disso, as novas fases de boretos e carbeto foram formadas ao longo dos contornos de grão do B_4C .



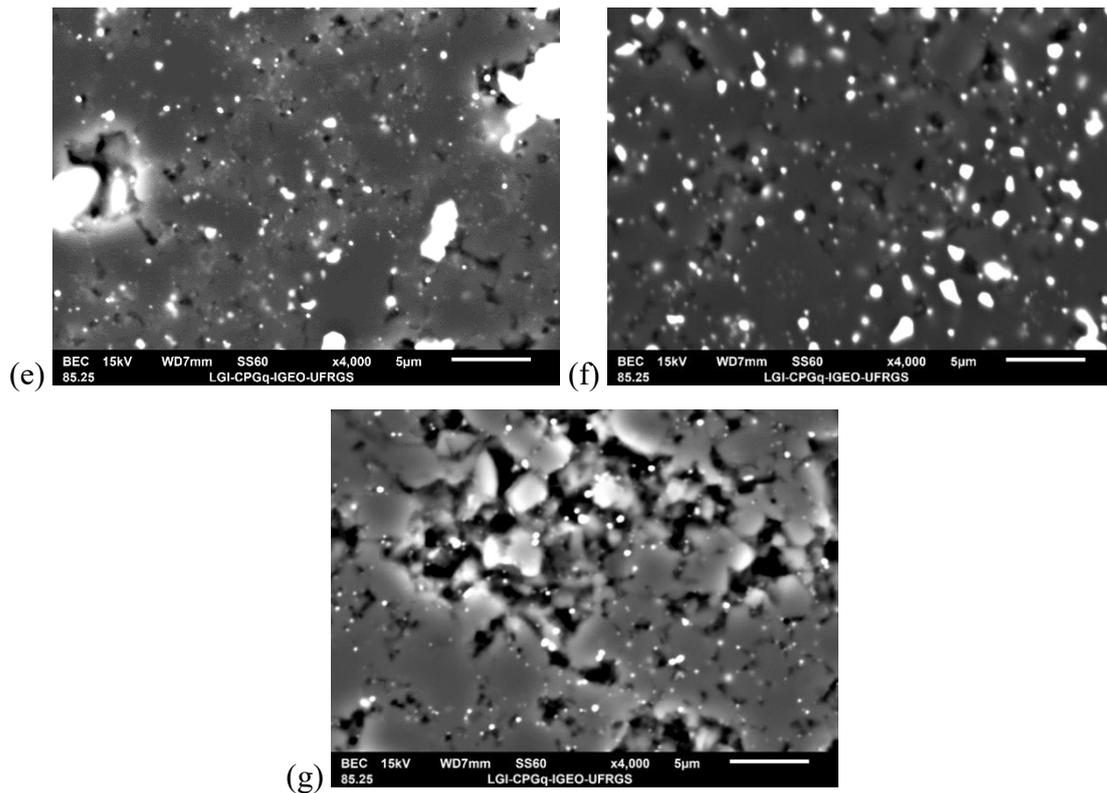


Figura 14. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas das amostras sinterizadas em alta pressão (7,7 GPa) e em 2000°C por 5 min, com os diferentes aditivos: (a) Co; (b) Nb; (c) W; (d) Fe; (e) Si; (f) Ni e (g) Ti.

As amostras exibem uma microestrutura não homogênea, com um significativo arrancamento de grãos durante o polimento, principalmente associado às regiões com a formação das fases de boretos e carbeto. Os resultados obtidos até o momento por sinterização em alta pressão indicam que a formação dessas novas fases implica em menor sinterabilidade do material processado. A formação de fases como CoB, NiB, Fe₂B, SiC, por reação dos ligantes de partida fundidos com o carbeto de boro, impedem uma sinterização em fase líquida eficiente, pois a formação dos boretos e carbeto não permitem a molhabilidade dos grãos da fase cerâmica. Além disso, não há formação de fase líquida para os metais Ti, W e Nb, pois as temperaturas de fusão destes estão acima de 2000°C para a pressão de 7,7 GPa.

4.1.4 Discussões a respeito do Estudo Exploratório

Com os resultados apresentados anteriormente, por exemplo os valores de dureza encontrados para as amostras processadas, o arrancamento das novas fases nos contornos de grão do carbeto de boro, pode-se verificar que a não homogeneidade das fases formadas e a formação de aglomerados, são fatores que prejudicaram a obtenção de sinterizados com

melhores propriedades mecânicas. Além disso, a sinterização por fase líquida não foi eficiente ou não ocorreu para alguns aditivos, causando a formação por reação dos boretos e carbeto, que são conhecidos por sua elevada dureza. Esse fator ocasionou uma maior dispersão dos valores médios de dureza para algumas amostras.

Mesmo que não tenha ocorrido sinterização por fase líquida para todos os aditivos, pode-se dizer que a sinterização reativa aconteceu nos contornos de grãos. Provavelmente, com o aumento da pressão de compactação, ocorreu a extrusão dos ligantes entre os grãos de B_4C , e, com o aumento da temperatura, isso gerou maior percolação metálica por regime de deformação plástica severa, causando o desarranjo da mistura prévia. A partir disso, as reações químicas interfaciais ocorreram, sem garantia de eliminação total da fase do pó elementar, devido à saturação interfacial, gerando uma barreira difusiva. Dessa forma, a reatividade da sinterização pode não ter sido total, deixando o núcleo do ligante ainda puro.

Finalizando esta etapa inicial e exploratória, os resultados mostraram que os diferentes sistemas atingiram estágios avançados de sinterização, mesmo utilizando um tempo muito curto de 5 min de sinterização. Os compactos preservaram dureza da matriz cerâmica, ainda que com a inserção de aditivos de sinterização. Tipicamente, as temperaturas necessárias para a produção desses sinterizados levaram à reação do metal com o carbeto de boro, formando os boretos duros. Isso foi potencializado pelo aumento da temperatura de fusão com o uso da pressão de 7,7 GPa. A exceção foi o Si, cuja temperatura de fusão diminuiu com o aumento da pressão e que, ao reagir, forma um carbeto (SiC). Dessa forma, essa mistura dos pós de B_4C com Si se tornou o interesse de estudo deste trabalho, com o objetivo de se produzir tanto um compósito de B_4C-SiC como de B_4C-Si , este último com uma microestrutura semelhante à encontrada em cermets.

4.2 PRODUÇÃO DE SINTERIZADOS A PARTIR DA MISTURA DE B_4C + Si

A partir dos resultados encontrados no estudo exploratório do efeito de diferentes aditivos na sinterização de B_4C , o sistema $B_4C + Si$ foi o escolhido para a continuação dos estudos. A seguir são apresentados o conjunto de resultados que foram obtidos no estudo da produção de sinterizados a base de B_4C em alta pressão, com o uso do silício como aditivo de sinterização. Serão discutidos os resultados de composição de fases, análise microestrutural, densidade e propriedades mecânicas dos compósitos produzidos.

4.2.1 Composição de Fases

A Figura 15 (a) apresenta os padrões de DRX do pó de partida de carbeto de boro, como recebido, com a presença dos picos da fase H_3BO_3 , e após a lavagem com metanol, procedimento utilizado para remoção do filme de óxido da superfície da partícula. Um pico fraco de grafite, em $26,6^\circ$, também pode ser observado em ambos os padrões, indicando a presença de carbono livre. A fase elementar Si foi a única fase identificada por DRX no pó inicial de silício (Figura 15 (b)).

O padrão de DRX e a micrografia MEV/BSE da mistura $B_4C + 10\%$ em peso de Si são mostrados na Figura 15 (c) e (d), respectivamente. As únicas fases cristalinas identificadas por DRX foram carbeto de boro, silício e talvez algum grafite residual. Nenhum pico de H_3BO_3 foi observado após a mistura, mas o *background* sugere a presença de alguma fase não cristalina. As regiões claras na micrografia MEV/BSE, na Figura 15 (d), foram associadas à fase Si, por meio de análise utilizando a técnica de EDS.

Os padrões de DRX das amostras sinterizadas (Figura 16) mostram um *background* plano, mesmo para as amostras produzidas a partir das misturas dos pós de $B_4C + 10\%$ em peso de Si. A amostra de carbeto de boro, sem uso de aditivos, sinterizada a $7,7 \text{ GPa}/2000 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ min}$, apresentou apenas picos relacionados ao carbeto de boro e grafite, já observados para o pó de partida. Não há evidências da formação de qualquer fase contendo oxigênio durante o procedimento de sinterização em alta pressão.

Para as amostras produzidas a partir das misturas dos pós de $B_4C + 10\%$ em peso de Si e tratadas até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min , as únicas fases identificadas por DRX foram carbeto de boro e Si (Figura 16 (a)). Não há evidência de qualquer nova fase produzida pela reação entre Si e carbeto de boro e nenhuma indicação da presença de grafite ou alguma fase não cristalina, como observado na mistura inicial (Figura 15 (c)). Embora uma pequena diminuição na intensidade dos picos de Si tenha sido observada para a amostra tratada durante um tempo mais longo, $7,7 \text{ GPa}/1000^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ (Figura 16 (b)), o único novo pico que apareceu no padrão de DRX foi associado à contaminação pelo material da célula de processamento (h-BN).

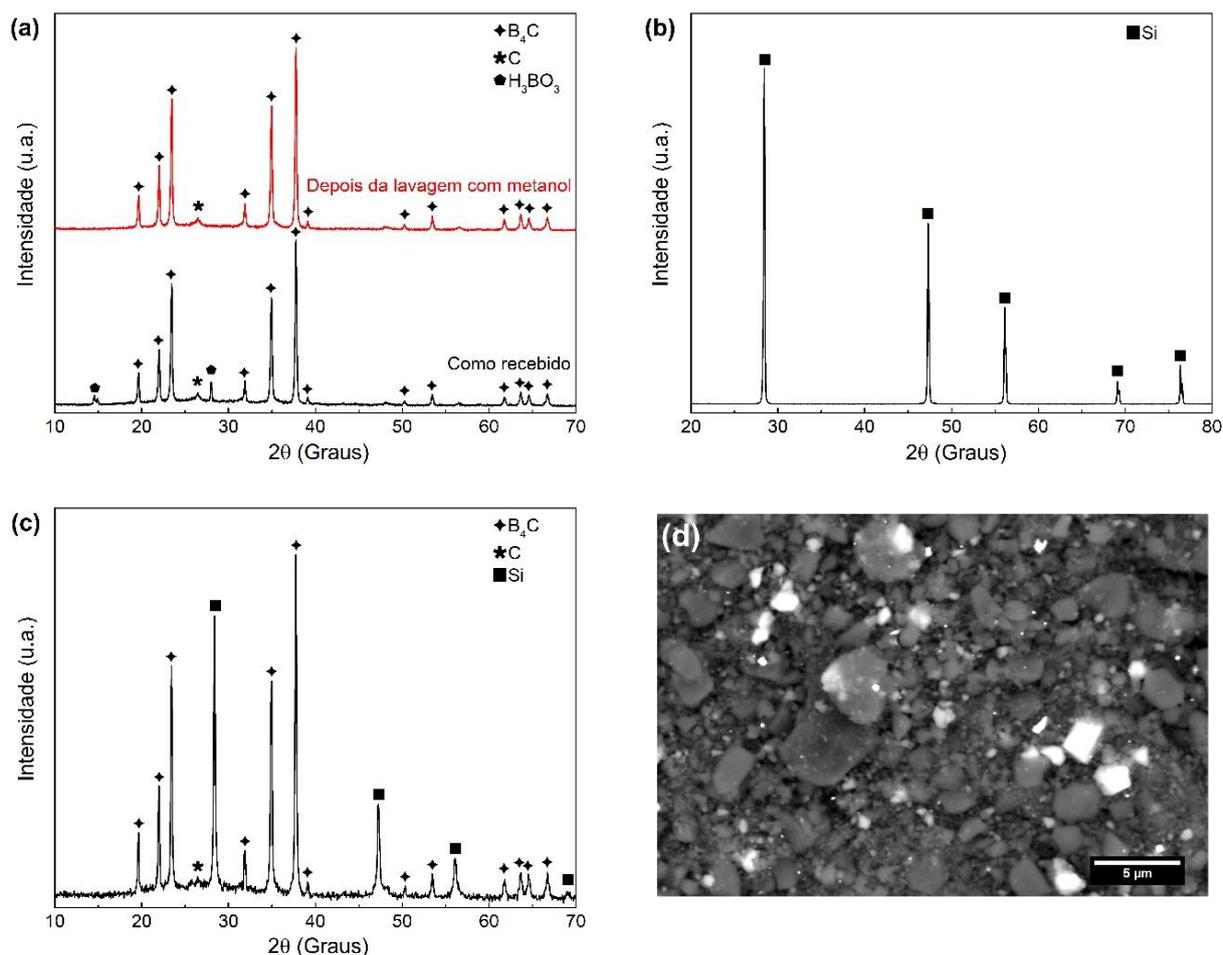


Figura 15. Padrões de DRX do (a) pó de B_4C como recebido e após a lavagem com metanol, (b) do pó de partida de Si e (c) dos pós misturados de B_4C + 10% em peso de Si. (d) Imagem MEV/BSE da mistura dos pós de B_4C + 10% em peso de Si.

Para as amostras sinterizadas durante 5 min à $1200^\circ C$ e temperaturas superiores, apenas duas fases cristalinas, B_4C e β -SiC, foram detectadas nos padrões de DRX (Figura 16 (a)). Não foram observados picos de difração de Si ou grafite e a intensidade dos picos de difração do SiC aumentou com a elevação da temperatura de sinterização (avaliação qualitativa). Em comparação ao observado para a amostra processada em $7,7 \text{ GPa}/1200^\circ C/5 \text{ min}$, houve um pequeno aumento na intensidade dos picos de difração do SiC para a amostra tratada em $7,7 \text{ GPa}/1200^\circ C/30 \text{ min}$ (Figura 16 (b)). Um pico fraco associado ao h-BN também apareceu no difratograma da amostra processada em maior tempo, como já observado na amostra tratada a $1000^\circ C/30 \text{ min}$. Para a amostra processada a $2000^\circ C/5 \text{ min}$, observou-se uma diminuição significativa da largura dos picos.

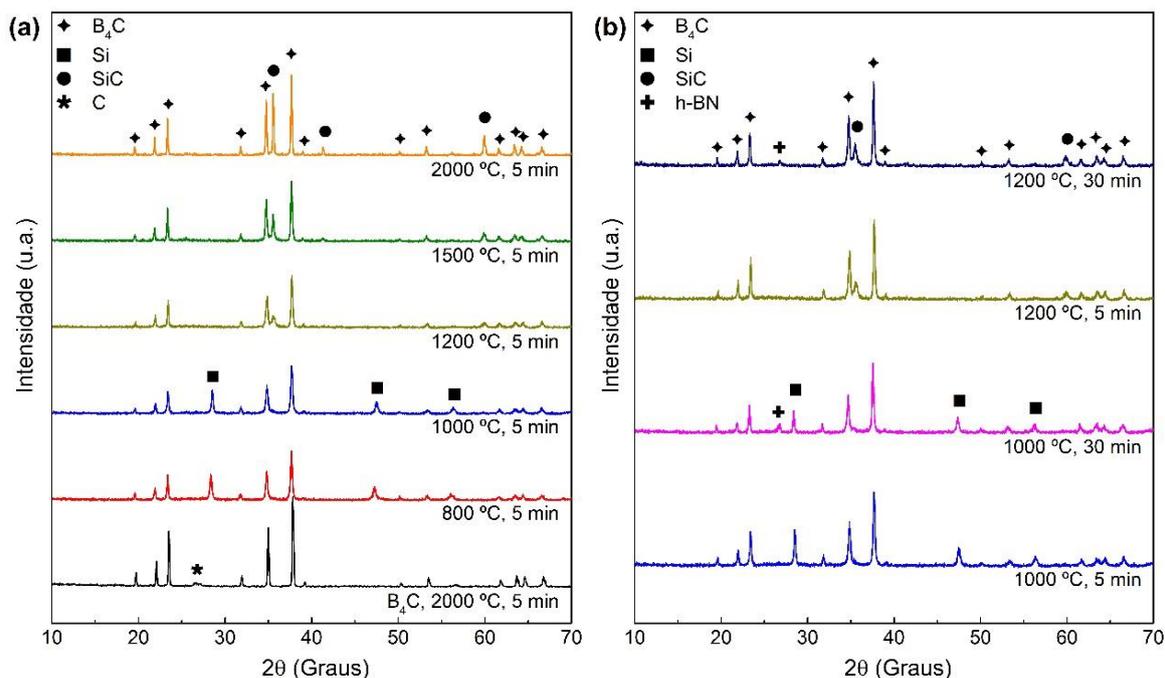


Figura 16. Padrões de DRX das amostras sinterizadas: (a) B_4C puro e B_4C + 10% em peso de Si sinterizados em diferentes temperaturas por 5 min; (b) B_4C + 10% em peso de Si sinterizado a 1000°C e 1200°C por 5 min e 30 min.

A Figura 17 apresenta os parâmetros de rede hexagonais a e c , bem como a correspondente razão c/a e o volume da célula unitária, para a fase de carbeto de boro em função da temperatura de sinterização. Esses valores foram obtidos pelo ajuste de Rietveld dos padrões de DRX usando o código PowderCell [89]. De um modo geral, os parâmetros a e c são fortemente afetados pela temperatura de sinterização até 1500°C, quando se tornam estáveis até a maior temperatura investigada (2000°C).

Para temperaturas superiores a 1000°C, há uma mudança abrupta na dependência do parâmetro de rede a com a temperatura de sinterização, e conseqüentemente, no comportamento da razão c/a e do volume da célula unitária. Isso está associado à formação de SiC e se correlaciona com o valor esperado para a temperatura de fusão do Si (950°C) em 7,7 GPa [91,92]. A formação de SiC para $T \geq 1200^\circ\text{C}$ deve implicar em uma mudança significativa na estequiometria do carbeto de boro, pois é a única fonte de C disponível.

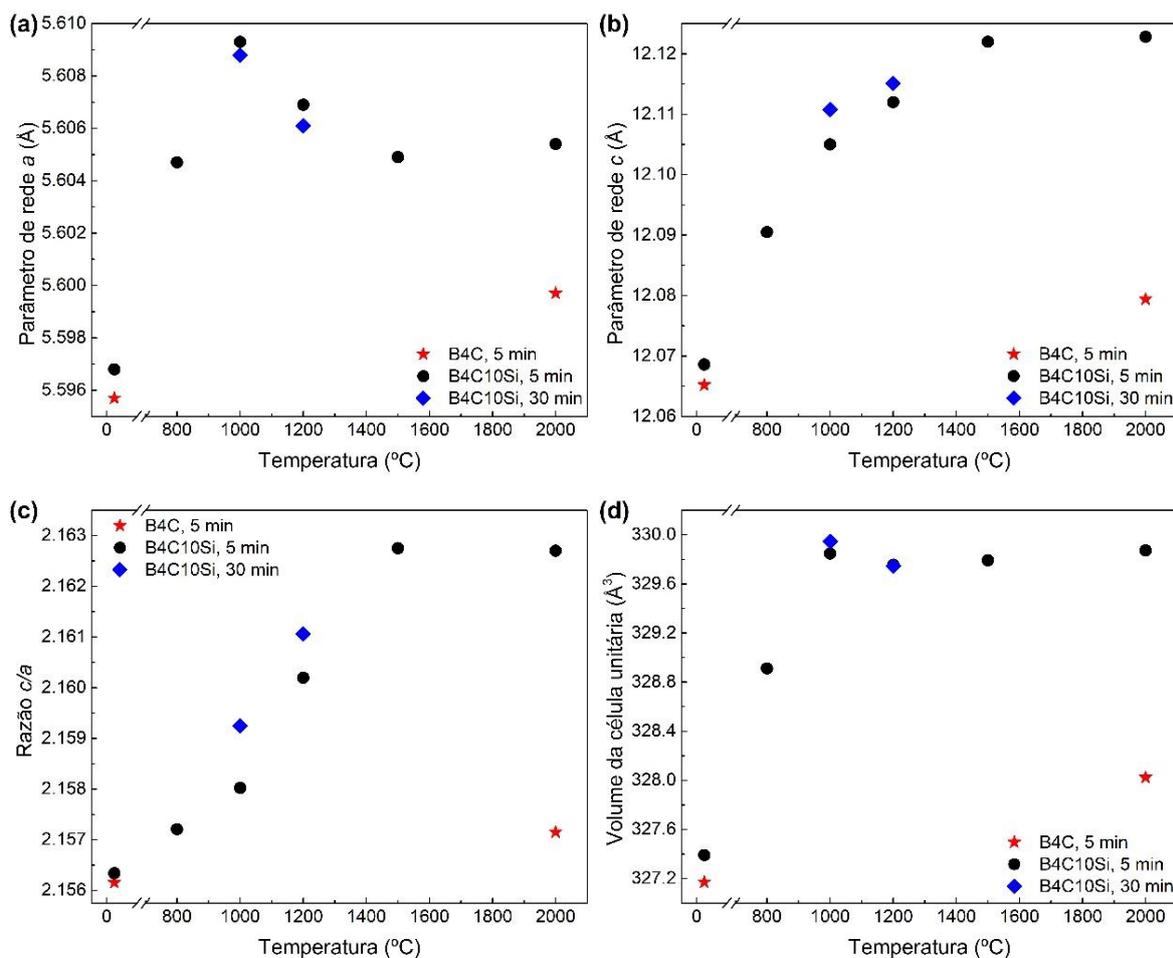


Figura 17. Parâmetros de rede, razão c/a e volume da célula unitária hexagonal para a fase carbeto de boro em função da temperatura de sinterização.

4.2.2 Análise Microestrutural

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias de MEV/BSE das amostras sinterizadas durante 5 min a 800°C, 1000°C e 1200°C, e os espectros de raios X característicos obtidos em regiões selecionadas das amostras sinterizadas a 1000°C e 1200°C. Os resultados da análise de EDS apontam que as regiões mais brilhantes estão associadas às regiões ricas em Si, o que, a partir dos resultados de DRX, estariam associadas ao Si para amostras sinterizadas até 1000°C, e ao SiC, para amostras sinterizadas em temperaturas mais altas.

As regiões ricas em Si estão homogeneamente distribuídas na matriz de carbeto de boro, o que indica uma boa homogeneização da mistura inicial. Comparando qualitativamente as micrografias das amostras sinterizadas a 800°C/5 min e 1000°C/5 min, observa-se uma diminuição significativa do tamanho médio de grão do Si, para uma temperatura de sinterização superior à sua temperatura de fusão.

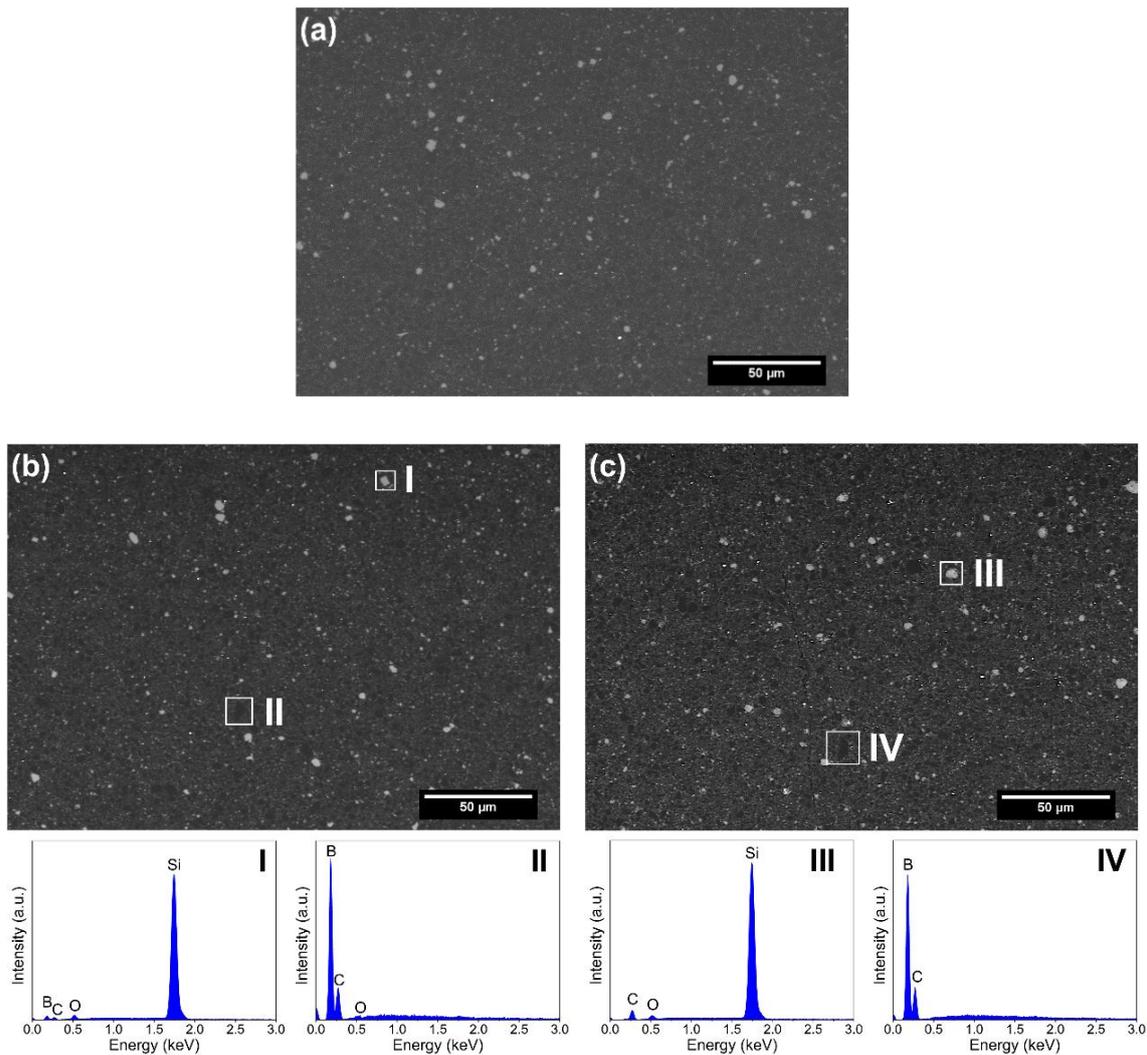


Figura 18. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas de amostras sinterizadas a (a) 800°C, (b) 1000°C e (c) 1200°C por 5 min. As medições de EDS em regiões selecionadas das amostras sinterizadas a 1000°C e 1200°C são mostradas em (b) e (c). Os grãos mais escuros são B₄C e os grãos mais brilhantes são regiões ricas em Si (Si a 800°C e 1000°C e SiC a 1200°C).

A Figura 19 mostra as imagens de MEV/BSE, com maior ampliação (aumento de 4000x), das superfícies polidas das amostras sinterizadas em alta pressão (7,7 GPa) por 5 min, em diferentes temperaturas. A amostra produzida a partir do pó sem adição de Si, B₄C/2000°C 5 min (Figura 19 (a)), exibiu uma microestrutura homogênea, mas com um significativo arrancamento de grãos durante o polimento (principalmente associado às regiões de contorno de grão). As amostras produzidas a partir da mistura de B₄C + 10% em peso de Si tiveram menos danos relacionados ao arrancamento, porém aquelas processadas em temperaturas acima de 1200°C (Figura 19 (d-f)) apresentaram um pior acabamento superficial, além de um pequeno

crescimento de grãos de ambas as fases, B_4C e SiC . A amostra sinterizada a $2000^\circ C$ apresentou grãos maiores e facetados. Nas micrografias das amostras produzidas a partir da mistura de B_4C + 10% em peso de Si , é possível distinguir a presença de regiões acinzentadas (com um tom intermediário de cinza entre as regiões mais escuras e as mais claras), associadas aos menores grãos de carbeto de boro localizados no contorno daqueles grãos maiores.

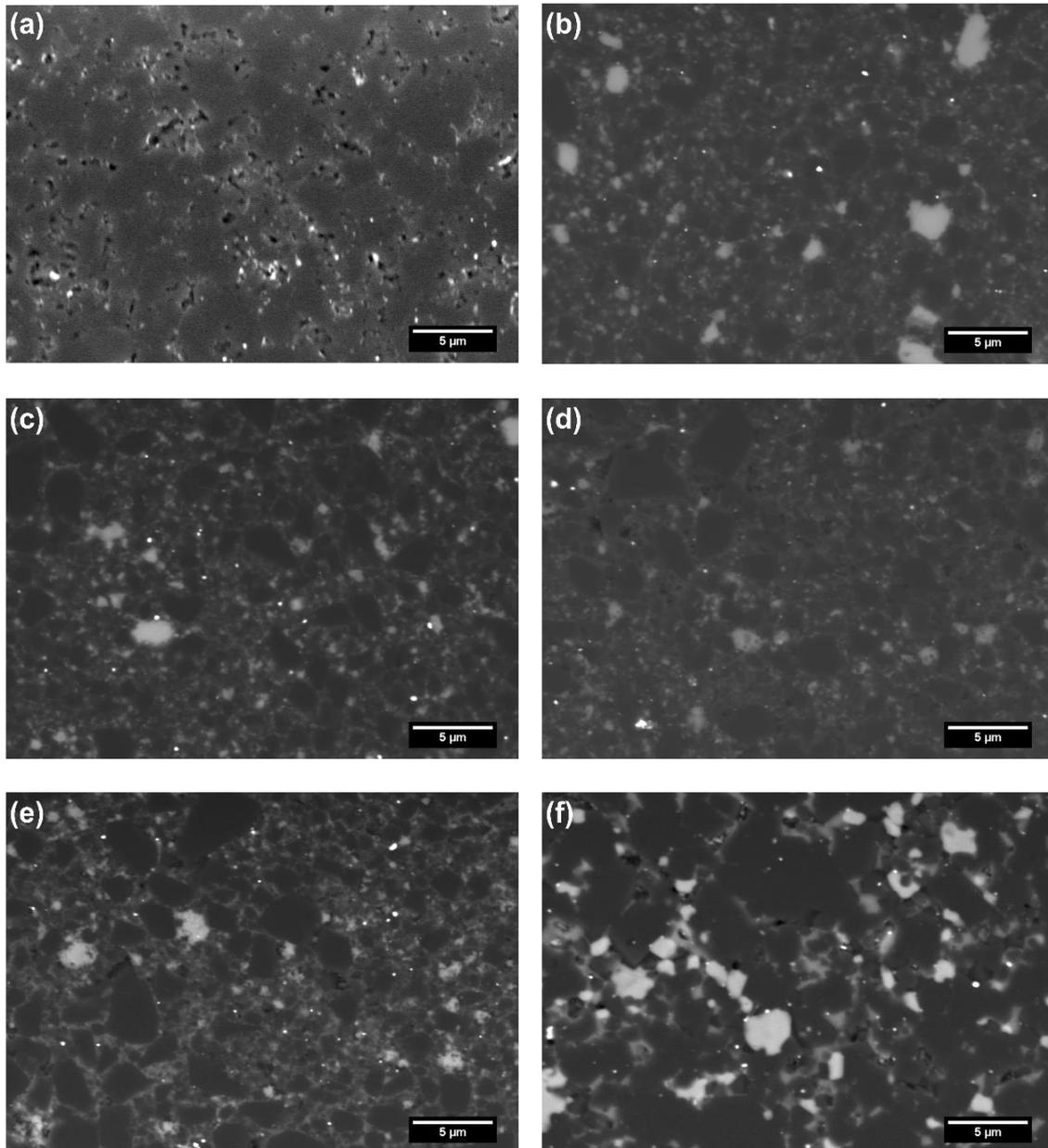


Figura 19. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas de amostras sinterizadas por 5 min em diferentes temperaturas: (a) B_4C puro sinterizado a $2000^\circ C$; B_4C + 10% em peso de Si sinterizado a (b) $800^\circ C$, (c) $1000^\circ C$, (d) $1200^\circ C$, (e) $1500^\circ C$ e (f) $2000^\circ C$.

4.2.3 Densidade e Propriedades Mecânicas

A Figura 20 mostra o efeito da temperatura de sinterização nos valores de densidade aparente para todas as amostras. A densidade aparente da amostra B₄C/2000°C/5 min foi de $2,51 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, representando praticamente uma densificação completa considerando um valor de densidade teórica de $2,514 \text{ g/cm}^3$ [11]. Esse valor foi calculado considerando a mudança conhecida da densidade do carbeto de boro em função do teor de C. O teor de C foi estimado a partir do volume da célula unitária (Figura 17 (d)) usando a correlação obtida por Aselage e Tissot [94]. Para a sinterização sem pressão, valores de densidade relativa maiores que 90% são encontrados somente para temperaturas acima de 2250°C e com o uso de tempos de sinterização da ordem de horas [35]. O uso combinado de lavagem com metanol do pó de B₄C bruto, para remover o ácido bórico, e sinterização sob alta pressão permitiu a produção de corpos totalmente densificados usando tempos de sinterização muito mais curtos e temperaturas mais baixas.

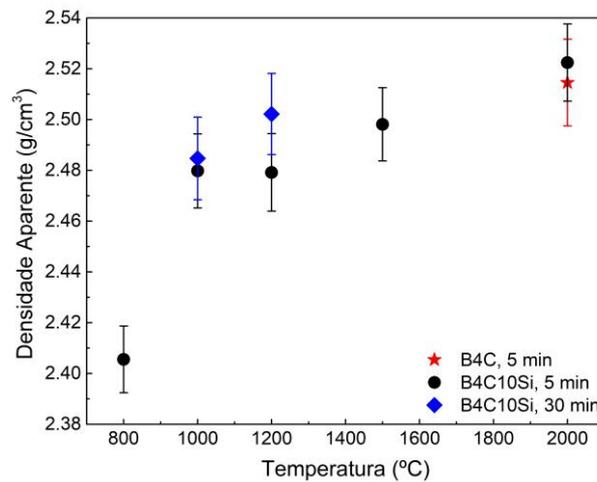


Figura 20. Densidade aparente das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempos.

As amostras produzidas a partir da mistura B₄C + 10% em peso de Si apresentaram valores de densidade aparente de $2,41 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ para uma temperatura de sinterização de 800°C e cerca de $2,48 \text{ g/cm}^3$ para uma temperatura de sinterização de 1000°C ($2,480 \pm 0,015 \text{ g/cm}^3$ para a amostra sinterizada durante 5 min e $2,485 \pm 0,016 \text{ g/cm}^3$ para a amostra sinterizada durante 30 min). Assumindo uma composição de fase de B₄C + 10% em peso de Si, os valores obtidos para as amostras sinterizadas a 1000°C, durante 5 min ou 30 min, corresponderiam a densificações de 99,7% e 99,9%, respectivamente. Para calcular essas densidades relativas, a densidade teórica do carbeto de boro foi corrigida usando o mesmo procedimento seguido para calcular a densificação da amostra sinterizada sem adição de Si. No entanto, deve-se ter cuidado

ao considerar esses valores de densidade relativa, pois é muito provável que a fase de carbeto de boro nessas amostras seja uma fase de carbeto de boro ternário contendo Si, como será discutido posteriormente.

Para as amostras processadas a temperaturas acima de 1200°C, que correspondem a um compósito B₄C-SiC, a densidade aumentou com o acréscimo da temperatura, atingindo um valor de $2,52 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ para a amostra sinterizada a 2000°C/5 min. O uso de um tempo de sinterização mais longo (30 min) promoveu um aumento na densificação da amostra B₄C-SiC sinterizada a 1200°C (de $2,48 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ para $2,50 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$), apesar da presença de uma fase contaminante de baixa densidade (h-BN, $2,1 \text{ g/cm}^3$). A reação entre Si e B₄C com a formação de SiC e a indução de mudanças estruturais significativas no carbeto de boro (provavelmente associadas à formação de uma solução sólida pela incorporação de Si), impede uma determinação precisa da densidade relativa das amostras B₄C-SiC.

Os valores médios de dureza Vickers obtidos para as amostras processadas em diferentes temperaturas e tempos de sinterização estão apresentados na Figura 21 (a). A dureza Vickers média da amostra B₄C/2000°C/5 min foi $18,37 \pm 1,35 \text{ GPa}$. Não é um valor de dureza elevado para esse tipo de cerâmica, indicando que, apesar da densificação quase total obtida pelo processamento em alta pressão, a temperatura e o tempo utilizados ainda são insuficientes para produzir corpos altamente sinterizados de B₄C. A adição de 10% em peso de Si como aditivo de sinterização em B₄C permitiu obter valores de dureza iguais ou superiores aos obtidos para a amostra de B₄C sem o uso de aditivos, mas usando temperaturas de sinterização muito menores.

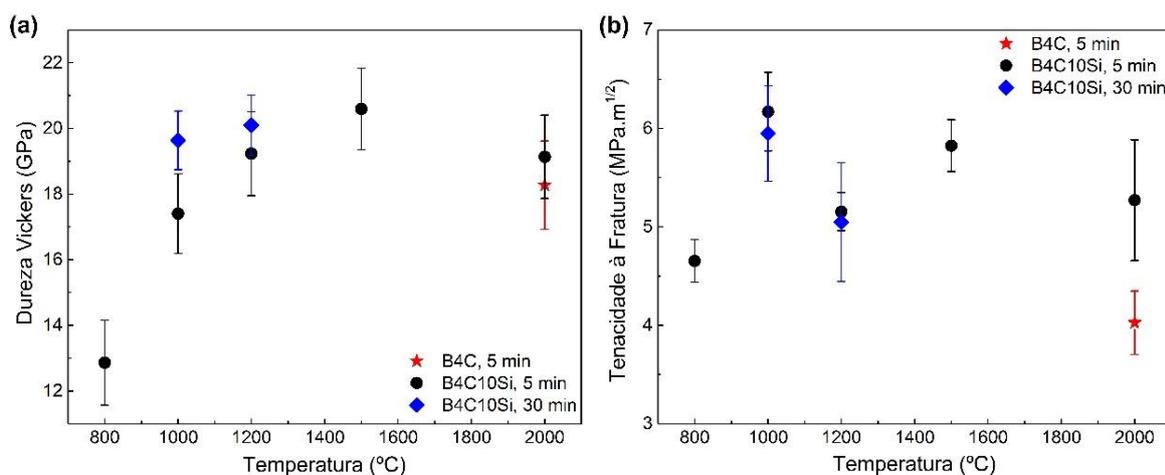


Figura 21. (a) Dureza Vickers e (b) valores de K_{Ic} para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempos.

Para as amostras onde o Si ainda era a única segunda fase observada, um valor de dureza relativamente baixo foi encontrado para a amostra sinterizada a 800°C/5 min ($HV = 12,86 \pm 1,30$ GPa). No entanto, aumentando a temperatura de sinterização para 1000 °C, observou-se um grande aumento na dureza para $17,41 \pm 1,22$ GPa. Com um tempo de sinterização maior (30 min), a dureza aumentou para $19,64 \pm 0,89$ GPa, o maior valor obtido para os compósitos B₄C-Si, e foi observada uma microestrutura semelhante à encontrada nos cermetos. Esse valor de dureza é da mesma ordem daqueles obtidos para os compósitos B₄C-SiC produzidos em temperaturas superiores a 1200°C.

Para o compósito B₄C-SiC, produzido pela sinterização reativa de B₄C e Si, o maior valor de dureza foi obtido para a amostra sinterizada a 1500 °C/5 min ($HV = 20,60 \pm 1,24$ GPa). O aumento de dureza observado quando a temperatura de sinterização foi elevada de 1200°C para 1500°C não foi mantido quando a temperatura foi elevada para 2000°C. Isso pode ser consequência do crescimento de grão, como observado nas micrografias de MEV/BSE e nos picos mais finos de difração de raios X.

O valor médio de K_{Ic} (Figura 21 (b)) obtido para a amostra de B₄C-Si produzida a 800°C/5 min foi de $4,65 \pm 0,22$ MPa.m^{1/2}, e para as amostras produzidas a 1000°C durante 5 min e 30 min foi de $6,17 \pm 0,40$ MPa.m^{1/2} e $5,95 \pm 0,48$ MPa.m^{1/2}, respectivamente. Os valores obtidos para as amostras produzidas a 1000°C são muito superiores aos encontrados para a cerâmica de B₄C pura sinterizada a 2000°C ($K_{Ic} = 4,03 \pm 0,32$ MPa.m^{1/2}). A diferença significativa nos valores de K_{Ic} entre as amostras de B₄C-Si sinterizadas a 1000°C e a amostra de B₄C pura sinterizada a 2000°C evidencia o papel do Si como um aditivo de sinterização.

As amostras de B₄C-SiC não apresentaram melhoria significativa na tenacidade à fratura em relação àquelas com Si como fase de ligação, apesar do uso de temperaturas de sinterização mais elevadas. A amostra produzida a 1500°C/5 min apresentou um K_{Ic} médio de $5,83 \pm 0,26$ MPa.m^{1/2}, valor comparável ao obtido para as amostras B₄C-Si sinterizadas a 1000°C. No entanto, as amostras de B₄C-SiC obtidas a 1200°C e 2000°C mostraram um menor valor de tenacidade à fratura. O aumento do tempo de sinterização para 30 min para a amostra sinterizada a 1200°C não alterou o valor de K_{Ic} , mas ocasionou uma maior dispersão dos valores medidos, que se tornaram semelhantes ao observado para a amostra sinterizada a 2000°C/5 min.

4.2.4 Discussões do Sistema B₄C + Si

Apesar de ter sofrido um arrancamento significativo de material durante o polimento, a amostra de B₄C pura sinterizada a 2000°C/5 min (uma temperatura menor e um tempo de sinterização muito mais curto do que aqueles usados para sinterização convencional [16])

apresentou uma microestrutura homogênea, com a presença de uma fraca segunda fase (C), e densificação praticamente total. A dureza Vickers medida é relativamente baixa ($HV = 18,37 \pm 1,35$ GPa) [29,31,32], indicando que esta amostra não atingiu os estágios finais de sinterização. A presença de grafite pode contribuir para os valores de dureza obtidos, pois a existência de uma fase rica em carbono nos contornos dos grãos cerâmicos pode levar a uma elevada deformação plástica durante a indentação [95]. Mesmo com um valor de K_{Ic} maior ($4,03 \pm 0,32$ MPa.m^{1/2}) do que os encontrados na literatura para o carbetos de boro [11,29], a sinterização sob alta pressão não foi suficiente para produzir sinterizados de B₄C com melhores propriedades mecânicas, pelo menos para as temperaturas e tempos de sinterização investigados. Levando em consideração a relação conhecida entre as constantes de rede hexagonal e a concentração de carbono dos carbetos de boro [94], os valores *a* e *c* obtidos para a amostra de carbetos de boro puro sinterizado a 2000°C estão próximos aos esperados para a estequiometria saturada de carbono, cerca de 20% atômico de carbono, correspondendo a B₄C.

A utilização do Si como aditivo de sinterização permitiu obter uma distribuição homogênea das fases sem crescimento exagerado dos grãos, como pode ser observado nas micrografias de MEV/BSE (Figura 19 (b-c)). As amostras sinterizadas a 1000°C tiveram uma melhora significativa em sua densificação quando comparadas com a amostra sinterizada a 800°C. O uso de alta pressão é o fator chave para explicar este resultado, uma vez que considerando o diagrama de fases P-T do Si [91,92], ele se torna líquido em torno de 950°C quando submetido a uma pressão de 7,7 GPa. Então, nas amostras processadas em 1000°C, por 5 min e 30 min, o revestimento das partículas de carbetos de boro pelo silício líquido pode ter facilitado o deslizamento e a rotação das partículas do pó, e o consequente preenchimento das porosidades residuais, que contribuíram para a densificação [51]. Além disso, o uso de pressões extremas de processamento (7,7 GPa) permitiu a utilização de tempos de sinterização curtos, impedindo o crescimento do grão.

Embora nenhuma fase resultante da reação do Si com carbetos de boro tenha sido identificada por DRX nas amostras produzidas a 7,7 GPa/1000°C, as mudanças observadas nos parâmetros da rede e no volume da célula unitária do carbetos de boro indicam uma mudança estrutural significativa associada à presença de Si. Essas mudanças são muito mais importantes do que aquelas observadas para a amostra de B₄C, sem uso de aditivos, sinterizada a 2000°C e podem ser correlacionadas com os diferentes tons de cinza observados para os grãos de carbetos de boro nas imagens de MEV/BSE: cinza escuro para a região interna dos grãos maiores e cinza claro para seus contornos e para os grãos menores. Microestruturas similares foram observadas em compósitos B_xC-SiC-Si ligados por reação e foram associadas à dissolução em silício

líquido de B_4C e carbono livre e à subsequente precipitação de uma fase ternária de carbeto de boro contendo silício, $B_{12}(B,Si,C)_3$ [48,96], que compete com a precipitação de partículas de SiC.

Espera-se que o maior teor de Si na solução sólida $B_{12}(B,C,Si)_3$ seja observado quando a razão B/C é de aproximadamente 6,5, o que corresponde à estequiometria rica em boro da estrutura $B_{13}C_2$. No entanto, para as amostras sinterizadas a 7,7 GPa/1000°C, os valores obtidos para os parâmetros de rede, para a razão c/a , e para o volume da célula unitária não são compatíveis com um carbeto de boro altamente dopado com Si. Eles são muito mais consistentes com o que seria esperado para a faixa de baixa concentração de Si no diagrama de fases B-C-Si [52,97], bem como para estágios iniciais de reação na interface B_4C -Si ou mudanças na estequiometria do carbeto de boro associadas a uma menor diminuição na concentração de C [94]. Técnicas analíticas com uma resolução espacial mais fina seriam necessárias para obter informações mais detalhadas sobre a reação B_4C -Si, mas os resultados de DRX mostram de forma inequívoca uma mudança estrutural sistemática no carbeto de boro.

A observação dessas mudanças estruturais na fase de carbeto de boro sem a formação simultânea de SiC é mais provável de ser uma consequência do fato de que, nas condições de processamento usadas, foi possível colocar o B_4C em contato com Si líquido em temperaturas muito mais baixas do que aquelas necessárias quando pressões de processamento mais baixas são usadas. De fato, Telle [52] em seu estudo sobre a cinética das interações sólido-líquido no sistema B-C-Si, usando misturas de pós de B_4C , B e Si, apontou que nenhuma reação foi observada até 1000°C. No presente trabalho, foi demonstrado que, para amostras sinterizadas a 7,7 GPa/1000°C, o Si é uma fase de ligação efetiva para produzir um compósito B_4C -Si com uma microestrutura semelhante à encontrada em alguns cermetos de grão fino, apresentando valores de cerca de 20 GPa e $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para dureza Vickers e K_{Ic} , respectivamente. Esse tipo de microestrutura não é obtido por outras técnicas de sinterização.

Em amostras processadas em temperaturas entre 1200°C e 2000°C, a reação entre o Si líquido e B_4C , além de induzir mudanças estruturais no carbeto de boro, causou a formação de SiC, conforme demonstrado nos resultados de DRX. O carbeto de boro é a única fonte de C disponível para a extensa formação de SiC em condições em que todo o C livre inicial já foi consumido em 800°C. Além disso, o teor de C livre no pó de carbeto de boro bruto não seria suficiente para o consumo de todo o Si adicionado na mistura do pó de partida. Quando microestruturas similares de compósitos B_4C -SiC são produzidas por sinterização reativa de uma mistura de pós de B_4C e Si em temperaturas mais altas e pressões muito menores ou mesmo por sinterização sem pressão, elas estão associadas à dissolução de partículas de B_4C (e eventual

carbono livre) em Si fundido e à conseqüente precipitação de um carbeto de boro ternário, $B_{12}(B,Si,C)_3$, e SiC [49–52].

Conforme pode ser observado nos gráficos da Figura 17, as mudanças estruturais do carbeto de boro são diferentes daquelas observadas para temperaturas de processamento mais baixas. O parâmetro de rede c ainda aumenta seu valor até $1500^{\circ}C$, mas na mesma faixa de temperatura há uma diminuição significativa no parâmetro de rede a . Como resultado dessas mudanças, a razão c/a aumenta muito mais abruptamente com a temperatura na faixa de $1000^{\circ}C$ a $1500^{\circ}C$ do que é observado para temperaturas mais baixas. Ela atinge um valor de 2,163 para uma temperatura de processamento de $1500^{\circ}C$, que é mantida até a maior temperatura investigada ($2000^{\circ}C$). Outra consequência dessa mudança no efeito da temperatura sobre as características estruturais do carbeto de boro é que o volume da célula unitária deixa de aumentar com o aumento da temperatura de processamento, como observado até $1000^{\circ}C$, e permanece essencialmente o mesmo para $T \geq 1200^{\circ}C$.

Mudanças estruturais semelhantes foram observadas para o $B_{12}(B,Si,C)_3$ como consequência do aumento na quantidade de Si incorporado na estrutura do carbeto de boro [52,97]. Como resultado dessa incorporação, há um forte aumento na razão c/a com o aumento da quantidade de Si incorporado na estrutura, associado a uma expansão de rede muito mais significativa na direção c da célula unitária hexagonal. Isso ocorre, até um limite de saturação, por volta de 2,183 a 2,185, quando as expansões adicionais da rede decorrentes do enriquecimento com Si se tornariam mais isotrópicas. No caso das amostras produzidas neste trabalho, os valores máximos alcançados tanto dos parâmetros de rede quanto da razão c/a são muito menores do que aqueles observados na literatura para o limite de incorporação de Si em $B_{12}(B,Si,C)_3$. Isso indica que, na estequiometria empregada, sob as condições de processamento em alta pressão (7,7 GPa), todo o Si disponível foi consumido, com a formação simultânea de SiC, sem atingir esse limite.

Mesmo com o aumento da densidade aparente em função do aumento da temperatura e apesar do SiC ser muito mais duro que o Si, os sinterizados B_4C -SiC apresentam dureza e K_{Ic} similares em comparação aos sinterizados de B_4C -Si produzidos a $1000^{\circ}C$. A formação de SiC, por reação do Si fundido com carbeto de boro, impede uma eficiente sinterização por fase líquida, como observado para as amostras sinterizadas em $1000^{\circ}C$. Isso significa que outros mecanismos, típicos da sinterização em estado sólido, são importantes para estabelecer um grau avançado de sinterização.

Sob condições de processamento em alta pressão, alta densificação não implica necessariamente em um estágio avançado de sinterização. No presente trabalho, o nível de

densificação do compósito B₄C-SiC está relacionado principalmente à aplicação de alta pressão (7,7 GPa) durante o processamento, que foi suficiente para eliminar porosidades e garantir um contato mais extenso entre as partículas de pó. No entanto, as condições de sinterização não foram suficientes para promover uma ligação íntima entre os grãos, mesmo quando foram utilizadas temperaturas mais altas (2000°C) ou um tempo de sinterização mais longo (30 min). Uma ligação mais efetiva entre as partículas pode depender da combinação de temperaturas e/ou tempos mais longos para permitir os processos difusivos envolvidos.

Os melhores resultados para as propriedades mecânicas dos compósitos B₄C-SiC (HV=20,60 ± 1,24 GPa e K_{Ic}=5,83 ± 0,26 MPa.m^{1/2}) foram obtidos para a amostra sinterizada a 1500°C/5 min. Eles correspondem a um HV ligeiramente superior e um K_{Ic} comparável aos obtidos para as amostras de B₄C-Si sinterizadas a 1000°C. Os valores de HV e K_{Ic} diminuem e os valores de K_{Ic} apresentam uma dispersão maior se forem utilizadas temperaturas de sinterização mais altas. Isso parece ser consequência do crescimento do grão observado para ambas as fases.

Em um trabalho recente, Matović et al. [58] usaram sinterização de alta pressão (4 GPa/1500°C/1 min) para produzir compósitos cerâmicos B₄C-SiC a partir de misturas com diferentes proporções de peso de pós de B₄C e SiC. Eles obtiveram uma densidade relativa de 98% para uma proporção de 50:50 de B₄C:SiC e uma dureza de 31 GPa para uma proporção de 75:25. No entanto, mesmo utilizando altas taxas de aquecimento e resfriamento (30°C/s e 25°C/s, respectivamente) e curto tempo de sinterização, foi observado um aumento significativo no tamanho dos grãos B₄C. Comparando seus resultados com os do presente trabalho, parece que, mesmo em pressões mais elevadas, a formação *in situ* de SiC, via sinterização reativa entre B₄C e Si, seria uma rota mais interessante para obtenção de uma microestrutura de granulação fina, como já proposto por Telle [52] para sinterização a pressões mais baixas.

4.3 PRODUÇÃO DE SINTERIZADOS A PARTIR DA MISTURA DE SiC + Ti E SiC + Al

Após a experiência adquirida, a partir do estudo exploratório, com o uso da técnica de alta pressão e de aditivos para cerâmicos de difícil sinterização, foi proposto também o estudo de outro carbeto de alta dureza. A seguir será apresentado o conjunto dos resultados iniciais que foram obtidos no estudo da produção de sinterizados à base de SiC em alta pressão. Para esse sistema, foram utilizados os metais Ti e Al como aditivos de sinterização, além do

processamento de amostra de SiC sem aditivos. Serão discutidos os resultados de composição de fases, análise microestrutural, densidade e propriedades mecânicas das amostras produzidas.

4.3.1 Composição de Fases

As Figuras 22 (a) e (b) apresentam os padrões de DRX dos pós de partida de titânio e de alumínio, respectivamente. Apenas a fase elementar Ti foi identificada no pó inicial da Figura 22 (a) e a fase elementar Al na Figura 22 (b). A Figura 22 (c) apresenta os padrões de DRX do pó de partida de carbeto de silício (SiC), como recebido, e da mistura deste com 12% em peso de Ti e 10% em peso de Al, respectivamente.

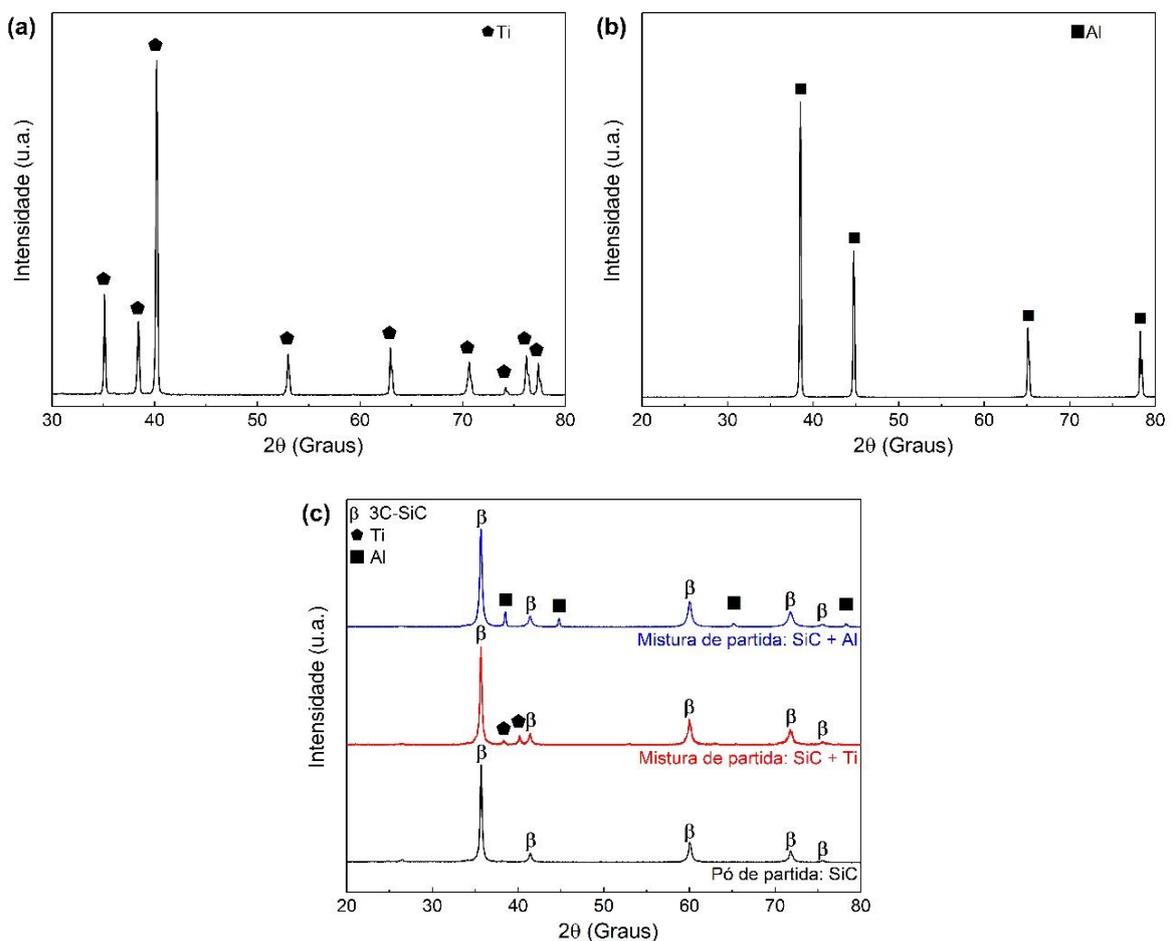


Figura 22. Padrões de DRX do (a) pó de partida de Ti, (b) do pó de partida de Al, (c) do pó de partida de SiC e dos pós misturados de SiC + 12% em peso de Ti e SiC + 10% em peso de Al.

Para o padrão de DRX do SiC, as fases cristalinas identificadas foram a 3C-SiC (ou β-SiC) e talvez algum grafite residual, com um pico fraco em 26,5°. Não foi possível identificar esse grafite nos padrões de DRX das misturas dos pós. Além disso, as únicas fases cristalinas

identificadas por DRX para as misturas foram 3C-SiC e a fase metálica corresponde ao pó inicial usado para a mistura (Ti ou Al). Como esses padrões apresentam um *background* plano, não há o indicativo da presença de fase não cristalina.

Os padrões de DRX das amostras sinterizadas de carbetos de silício são apresentados na Figura 23, juntamente com o DRX do pó de partida. Diferentemente do observado para o pó de partida, além dos picos relacionados a fase 3C-SiC, foram identificados picos fracos das fases 6H-SiC e 4H-SiC para a amostra sinterizada em 1900 °C/5 min. Na amostra sinterizada em 2000 °C/5 min não estava clara a presença dessas fases, havendo apenas um indicativo de um pico de baixa intensidade. A medida foi refeita nas posições específicas dos picos e com maior tempo de aquisição, podendo também ser identificadas as fases 6H e 4H-SiC. Provavelmente, o pequeno volume das amostras e a fração reduzida das fases não cúbicas dificultaram a realização das medidas, justificando as diferenças encontradas nas intensidades entre as amostras de 1900 °C e 2000 °C. Importante observar que não houve evidências da formação de qualquer fase contendo oxigênio durante o procedimento de sinterização dessas amostras em alta pressão.

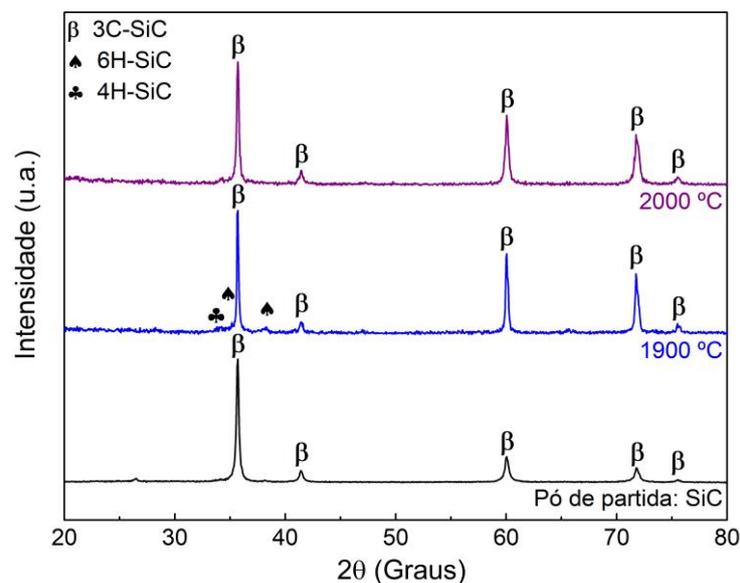


Figura 23. Padrões de DRX da mistura de partida e das amostras de SiC sinterizadas a 1900°C e 2000°C por 5 min.

A Figura 24 (a) apresenta os padrões de DRX das amostras produzidas a partir das misturas dos pós de SiC + 12% em peso de Ti e tratadas termicamente até 2000 °C durante 5

min, além do DRX da mistura de partida. Não foram observados picos de difração do metal inicial Ti em nenhum dos difratogramas das amostras sinterizadas.

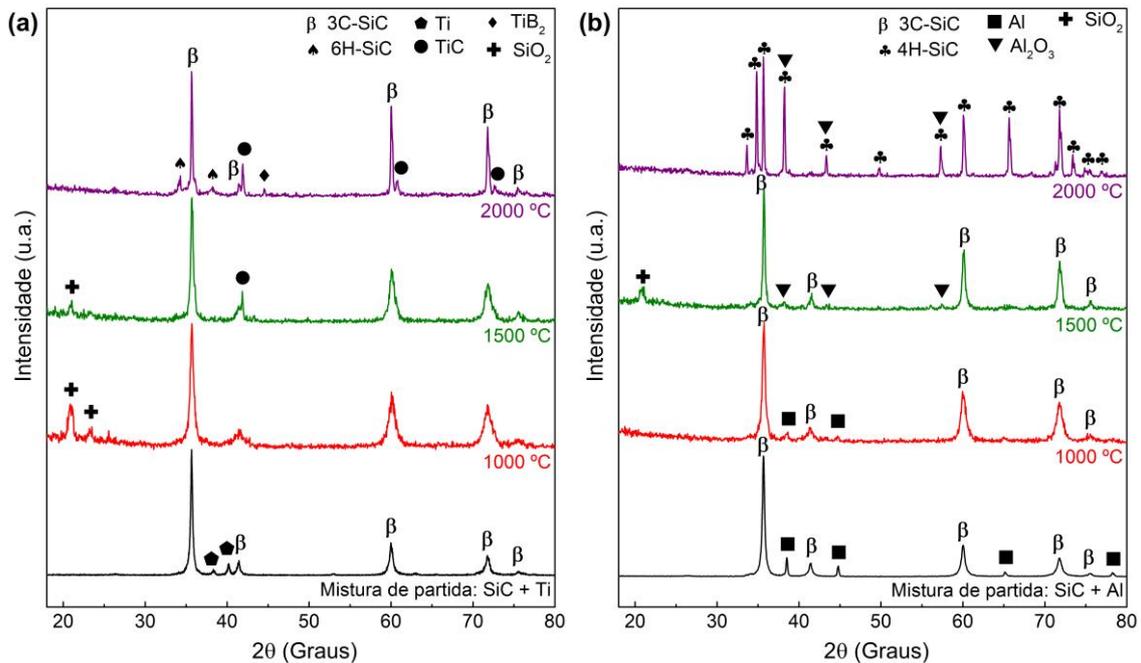


Figura 24. Padrões de DRX das misturas de partida e das amostras sinterizadas: (a) SiC + 12% em peso de Ti e (b) SiC + 10% em peso de Al, sinterizadas em diferentes temperaturas por 5 min.

Na amostra sinterizada à 1000°C não houve evidência de qualquer nova fase produzida pela reação entre o Ti e carbeto de silício; porém, foi identificada uma fase óxida de silício (tridimita), além da fase 3C-SiC. Para a amostra sinterizada em 1500°C, além das fases identificadas anteriormente, foi observado o surgimento da fase de carbeto de titânio (TiC).

Para a amostra processada em 2000°C, além da presença mais evidente do TiC, com picos mais definidos e finos, foi observado no padrão de DRX a presença de um pico fraco relacionado ao diboreto de titânio (TiB₂). Este último, provavelmente devido a reação do Ti com o material da célula de processamento (h-BN) na alta temperatura de processamento que foi utilizada. Além dessas fases, foi observada uma melhor definição da fase 3C-SiC, com picos mais intensos e finos, indicando uma maior cristalinidade da fase, em função da elevação da temperatura de sinterização. Ainda, ocorreu a transformação parcial da fase original 3C-SiC para a 6H-SiC, sendo esta mais efetiva que aquela que ocorreu para as amostras sinterizadas de SiC, tanto em 1900°C como em 2000°C.

Existe uma alteração nos difratogramas das amostras processadas de SiC + Ti que merece destaque, ou seja, o afinamento (estreitamento) dos picos de difração da fase SiC. Em temperaturas mais baixas (1000°C), os picos eram muito mais largos que os picos do pó de partida, o que revela uma diminuição de tamanho de partícula (mais especificamente de cristalito) e/ou de aumento do nível de deformação na estrutura. Com o aumento da temperatura isso foi eliminado, principalmente na amostra processada na mais alta (2000°C). Esse comportamento será importante para ajudar a analisar os resultados microestruturais dessas amostras (seção 4.3.2), principalmente o importante crescimento de grão observado na amostra processada em 2000°C.

Os padrões de DRX das amostras produzidas a partir das misturas dos pós de SiC + 10% em peso de Al e tratadas termicamente até 2000°C durante 5 min, além do DRX da mistura de partida, são mostrados na Figura 24 (b). Na amostra sinterizada à 1000°C foram observados picos de difração do metal inicial Al e da fase 3C-SiC. Além disso, não houve evidência de qualquer nova fase produzida pela reação do Al e o carvão de silício. Isso pois a temperatura de fusão do alumínio é ~1200°C na pressão de 7,7 GPa [91], indicando que apenas para temperaturas superiores a essa poderia haver a formação de fase líquida. No padrão de DRX da amostra sinterizada em 1500°C por 5 min foi identificada a fase 3C-SiC e picos referentes a fase Al₂O₃ (alumina). Nenhum resquício da fase Al foi identificado nessa temperatura.

Para a temperatura de 2000°C, o difratograma mostra uma transformação da fase original 3C-SiC para a 4H-SiC. Experimentos complementares apontaram que essa transformação foi identificada a partir da temperatura de processamento de 1750°C, sendo praticamente completa na temperatura de 2000°C. Além do mais, os picos fracos da fase Al₂O₃ foram dificilmente distinguíveis no difratograma em função da presença intensa de picos da fase 4H-SiC nesta temperatura de processamento.

4.3.2 Análise Microestrutural

A Figura 25 apresenta as imagens de MEV/BSE do pó de partida de SiC, indicando que os grãos são equiaxiais (Figura 25 (a)), e das superfícies polidas das amostras sinterizadas em alta pressão (7,7 GPa) por 5 min, nas temperaturas de 1900°C e 2000°C. As amostras sinterizadas de SiC (Figura 25 (b e c)) exibiram um significativo crescimento do tamanho de grão, com um formato alongado, em comparação com o pó de partida, não importando a temperatura de processamento empregada. Além disso, as microestruturas sinterizadas mostram arrancamentos de grãos durante o polimento, principalmente nas regiões de contorno de grão, associados ao crescimento destes e a uma baixa sinterabilidade.

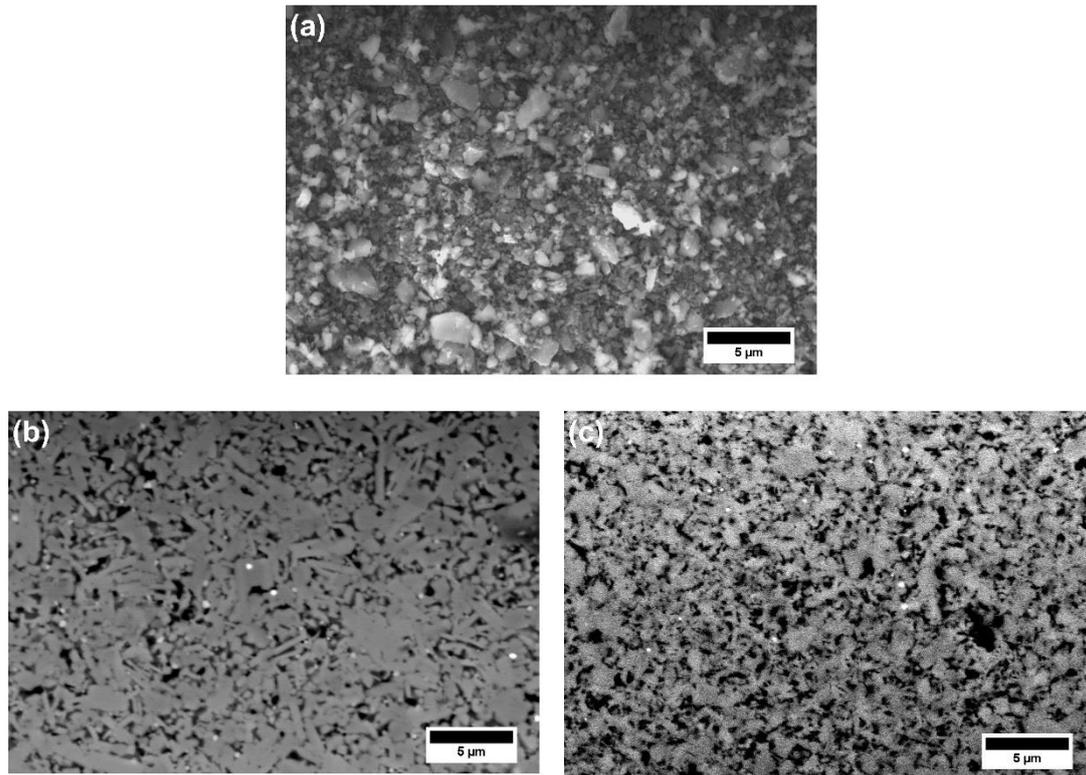


Figura 25. MEV/BSE (a) do pó de partida de SiC puro, e micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas de amostras sinterizadas a (b) 1900°C e (c) 2000°C por 5 min.

Na Figura 26 são apresentadas as micrografias de MEV/BSE (aumentos de 500x e 4000x) das superfícies polidas das amostras produzidas a partir das misturas dos pós de SiC + 12% em peso de Ti, sinterizadas em alta pressão (7,7 GPa) por 5 min, em diferentes temperaturas. As amostras processadas nas temperaturas de 1000°C e 1500°C mantiveram a matriz de SiC com uma microestrutura fina, sem evidência de crescimento de grão, apresentando danos relacionados ao arrancamento de grãos durante o polimento. Estes arrancamentos são mais evidentes na amostra processada em menor temperatura, indicando que 1000°C é insuficiente para garantir uma melhor ligação entre a fase Ti com a matriz de SiC.

Na amostra processada em 2000°C foi observado um crescimento acentuado do tamanho de grão do SiC, sendo notada a formação de grãos mais grosseiros e alongados. Esse crescimento fica visível mesmo na imagem com o menor aumento (Figura 26 (e)), sendo mais realçado do que aquele observado para a amostra de SiC processada em condições idênticas de pressão, tempo e temperatura (Figura 25 (c)). Importante destacar que, para todas as temperaturas de processamento, o Ti e/ou TiC permaneceu na forma de aglomerados, sem se distribuir homogeneamente pela matriz de SiC.

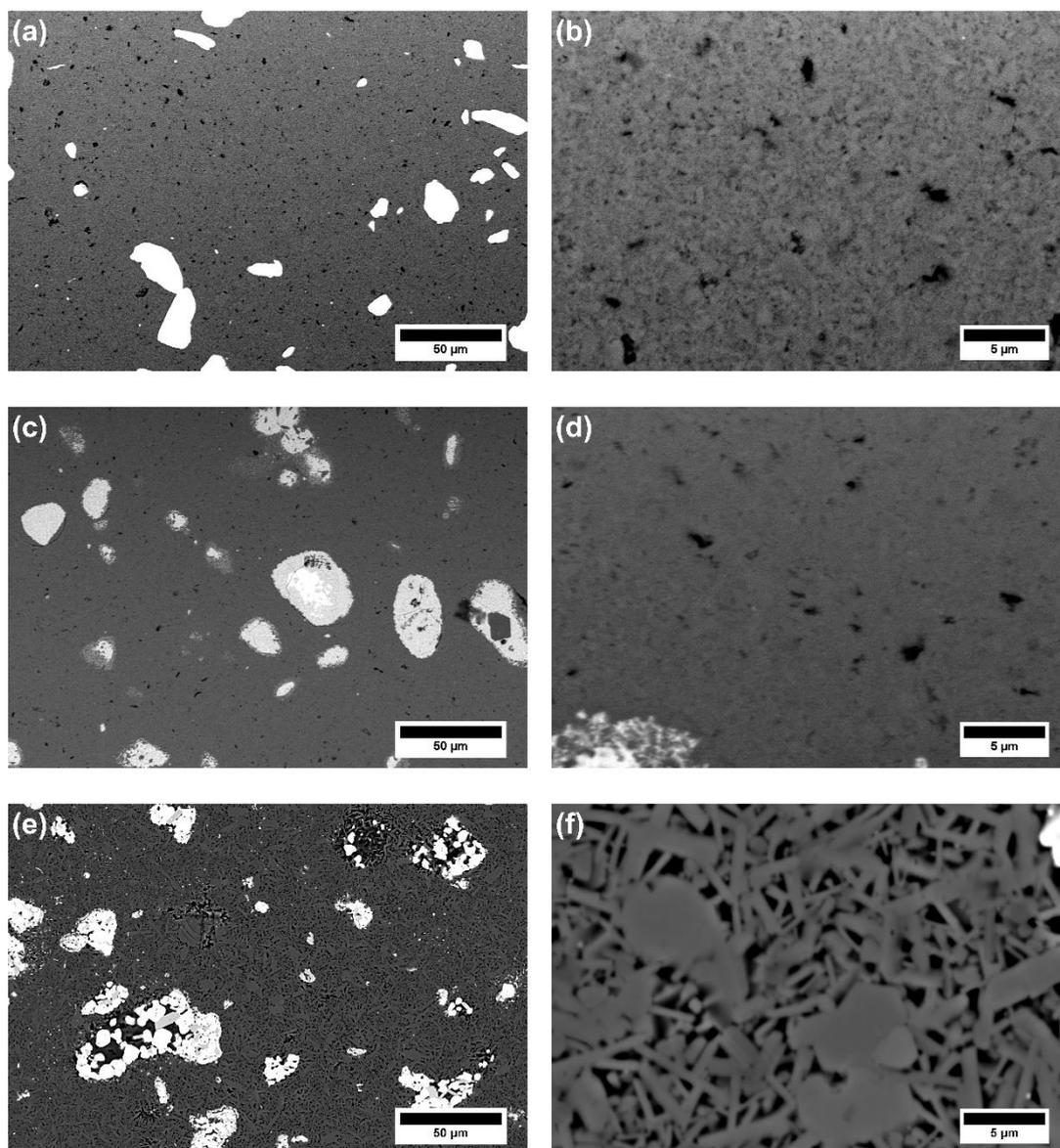


Figura 26. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas das amostras de SiC + 12% em peso de Ti sinterizadas por 5 min em diferentes temperaturas e com aumentos de 500x e 4000x: (a) e (b) 1000°C, (c) e (d) 1500°C, (e) e (f) 2000°C.

As micrografias de MEV/BSE (aumentos de 500x e 4000x) das superfícies polidas das amostras produzidas a partir das misturas dos pós de SiC + 10% em peso de Al, sinterizadas em alta pressão (7,7 GPa) por 5 min, em diferentes temperaturas, são exibidas na Figura 27. A amostra processada na temperatura de 1000°C apresentou alguns aglomerados de Al, que foram arrancados durante a etapa de polimento. Não há nenhum indicativo de crescimento de grão da matriz de SiC, mostrando, além disso, que a segunda fase de Al está bem dispersa na microestrutura.

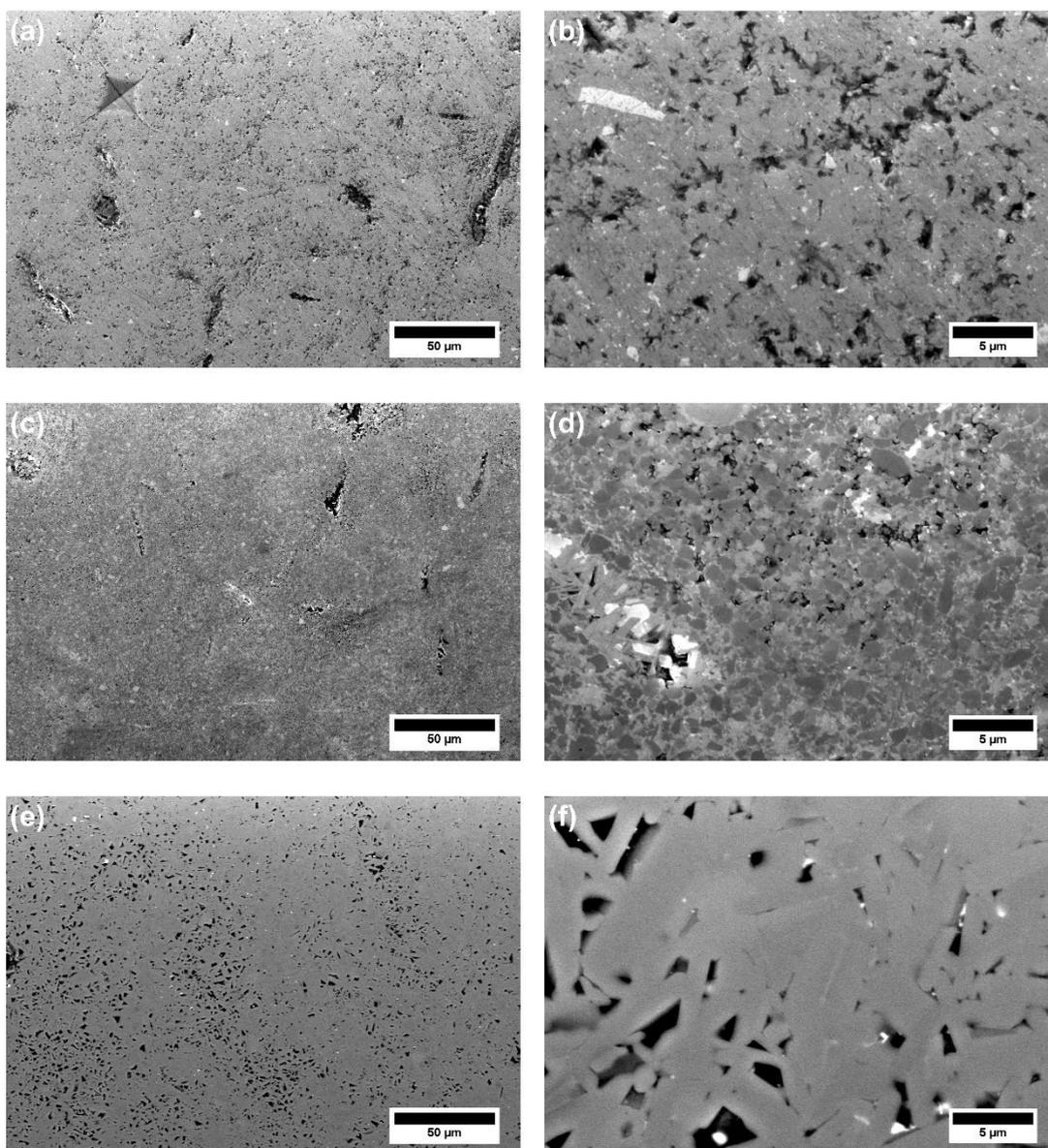


Figura 27. Micrografias de MEV/BSE das superfícies polidas das amostras de SiC + 10% em peso de Al sinterizadas por 5 min em diferentes temperaturas e com aumentos de 500x e 4000x: (a) e (b) 1000°C, (c) e (d) 1500°C, (e) e (f) 2000°C.

Na amostra processada em 1500°C (Figura 27 (c-d)), observa-se uma melhora significativa na sinterização do material. Nessa temperatura, ocorreu a fusão do Al (~1200°C em 7,7GPa), funcionando efetivamente como uma fase líquida, permitindo sua distribuição na matriz e garantindo a molhabilidade dos grãos de SiC. Visualmente, percebe-se um pequeno crescimento do tamanho dos grãos de SiC, porém mantendo ainda o formato equiaxial do grão de partida. A amostra sinterizada em 2000°C perdeu esse formato original do grão de partida, apresentando um crescimento acentuado dos grãos de SiC, os quais se tornaram bastante

alongados. Mesmo o processamento sendo em condições idênticas de pressão, temperatura e tempo (7,7 GPa/2000°C/5 min), essa amostra com adição de Al como ligante apresentou uma microestrutura muito mais grosseira que aquelas processadas com adição de Ti e SiC sem adição de aditivos (Figura 26 (f) e Figura 25 (c), respectivamente).

A Figura 28 apresenta os resultados das medições de EDS em regiões selecionadas das amostras de SiC + 12% em peso de Ti em função da temperatura de sinterização. Pode-se observar a reação do titânio com o sistema sob diferentes condições de processamento. Na temperatura de 1000°C, o titânio permaneceu não reagido e foi observado na forma metálica. Cabe destacar que foi realizada uma impressão de dureza no interior do aglomerado de Ti, que apresentou um valor de 6 GPa.

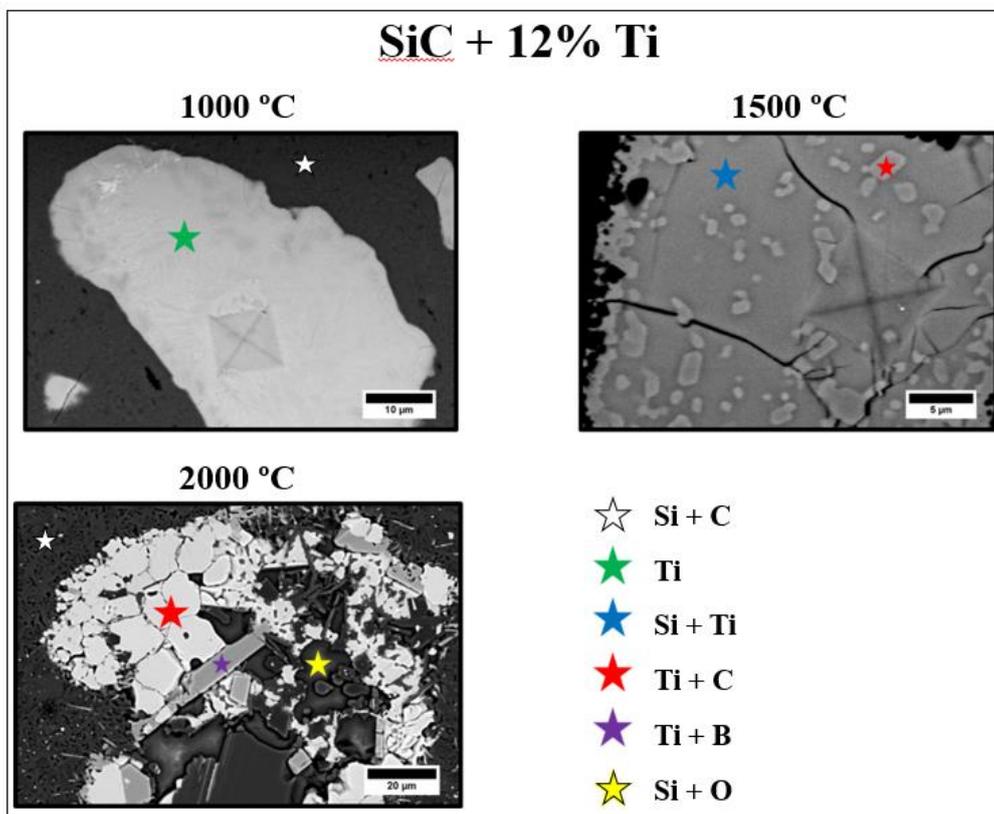


Figura 28. Medições de EDS em regiões selecionadas das amostras de SiC + 12% em peso de Ti sinterizadas nas temperaturas de 1000 °C, 1500 °C e 2000 °C.

Na temperatura de 1500°C foi possível identificar a reação do titânio com o SiC, ocorrendo primeiramente nas fronteiras do grão/aglomerado de Ti. Dessa forma, verificou-se a formação de um siliceto de titânio com precipitados de carbeto de titânio. Para a amostra de 2000°C, além da presença do TiC, foi formado um boreto de titânio, resultado provavelmente

da reação com a célula de processamento de h-BN em alta temperatura. Além dessas, também foi identificada a presença de um óxido.

Na Figura 29, são apresentados os resultados das análises de EDS realizadas em regiões selecionadas das amostras contendo SiC e 10% em peso de Al, em diferentes temperaturas de sinterização. Na amostra sinterizada a 1000°C, as regiões mais brilhantes correspondem ao alumínio em sua forma metálica. Além disso, foram identificados os elementos referentes ao carbeto de silício e uma pequena quantidade de óxido.

Por sua vez, na amostra sinterizada a 1500°C, as regiões brilhantes estão associadas ao óxido de alumínio, Al_2O_3 , como evidenciado pelos resultados de DRX. Para a amostra sinterizada a 2000°C, os resultados mostraram a presença dos elementos do carbeto de silício e a existência de algumas regiões com maior concentração de alumínio. Essas regiões com concentração de alumínio ajudam a explicar os resultados de DRX, onde houve a dificuldade de distinguir os picos fracos de Al_2O_3 no difratograma em função da presença intensa de picos da fase 4H-SiC. Além disso, nessas regiões com alumínio, o aumento da concentração desse elemento foi acompanhado pela presença de oxigênio.

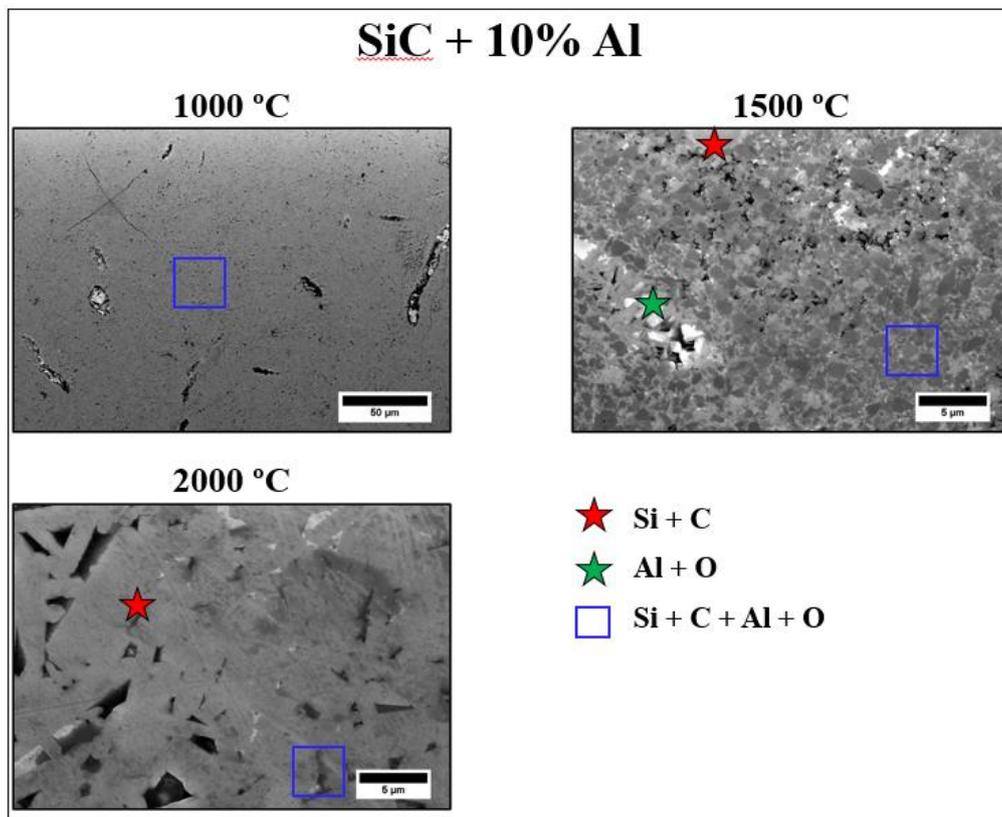


Figura 29. Medições de EDS em regiões selecionadas das amostras de SiC + 10% em peso de Al sinterizadas nas temperaturas de 1000 °C, 1500 °C e 2000 °C.

4.3.3 Densidade e Propriedades Mecânicas

A Figura 30 apresenta os valores de densidade aparente das amostras de SiC, SiC + 12% em peso de Ti e SiC + 10% em peso de Al em função da temperatura de sinterização. Os valores de densidade encontrados para as amostras de SiC/7,7 GPa/5 min foram de $3,11 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ e $3,14 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, para as temperaturas de 1900 °C e 2000 °C, respectivamente. Considerando o valor de densidade teórica do SiC de $3,21 \text{ g/cm}^3$, as densidades relativas para essas amostras foram de 96,9% e 97,8%, o que sugere que ainda não houve uma densificação total dessas amostras. O crescimento de grãos identificado nas micrografias das amostras, o que resulta em um aumento da porosidade, pode ser um fator que contribuiu para os valores de densificação encontrados. Porém, o uso da sinterização sob alta pressão possibilitou a produção desses corpos com densificação avançada, em um estágio final de sinterização. Para sinterização sem pressão, normalmente são exigidas temperaturas acima de 2000°C, além do uso de aditivos.

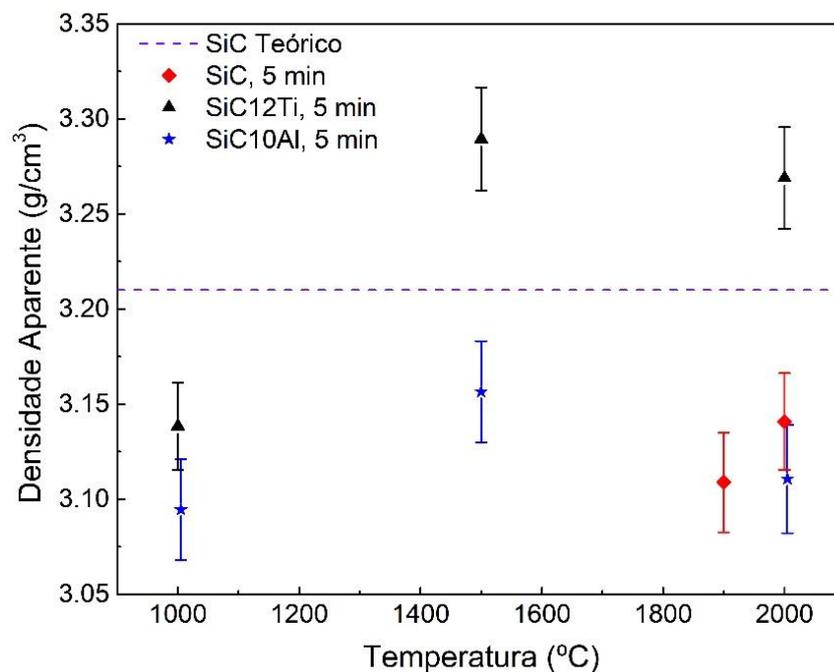


Figura 30. Densidade aparente das amostras de SiC, SiC + 12% em peso de Ti e SiC + 10% em peso de Al em função da temperatura de processamento.

As amostras obtidas a partir de misturas dos pós de SiC + 12% em peso de Ti foram sinterizadas em diferentes temperaturas e apresentaram variações nos valores de densidade aparente. Observou-se um aumento na densidade aparente de $3,14 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ a $3,29 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ para as amostras sinterizadas a 1000°C e 1500°C, respectivamente, sendo este último o

maior valor de densidade encontrado para esta composição. Por outro lado, a amostra sinterizada em 2000°C apresentou uma densidade de $3,27 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, indicando que não houve uma variação significativa em relação a amostra sinterizada em 1500°C.

Verificou-se que a temperatura e o tempo de sinterização foram insuficientes para promover uma forte ligação entre os grãos na amostra sinterizada a 1000°C, resultando em menor densificação. No caso da amostra sinterizada a 2000°C, a presença mais evidente de uma segunda fase, o TiC, que possui densidade superior à do Ti ($\text{TiC} = 4,93 \text{ g/cm}^3 > \text{Ti} = 4,51 \text{ g/cm}^3$), não resultou em aumento de densidade. Este fato provavelmente ocorreu em função do aumento do tamanho dos grãos de SiC nesta temperatura.

As amostras produzidas a partir de misturas dos pós de SiC com 10% em peso de Al apresentaram as seguintes variações nos valores de densidade aparente de acordo com a temperatura de sinterização. A amostra sinterizada a 1000°C apresentou densidade de $3,09 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, enquanto a amostra sinterizada a 1500°C apresentou o maior valor de densidade aparente, de $3,16 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, para essa composição. Por outro lado, a amostra sinterizada a 2000°C apresentou densidade de $3,11 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, valor inferior ao da amostra sinterizada a 1500°C e próximo ao da amostra sinterizada a 1000°C.

Assumindo uma composição de fase de SiC + 10% em peso de Al, a densificação obtida na amostra sinterizada a 1000°C foi de 98,2%. Esse cálculo foi realizado considerando a densidade teórica do carbetto de silício de $3,21 \text{ g/cm}^3$ e a do alumínio de $2,70 \text{ g/cm}^3$. Na amostra sinterizada a 1500°C, a formação de Al_2O_3 (juntamente com um óxido identificado como SiO_2) durante a reação entre Al e SiC dificultou uma determinação precisa da densidade relativa. Entretanto, o maior valor de densidade aparente encontrado nessa amostra provavelmente se deve à formação de fase líquida durante a sinterização, que reagiu produzindo uma fase mais densa ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,95 \text{ g/cm}^3$).

Os valores médios de dureza Vickers obtidos para as amostras processadas em diferentes temperaturas de sinterização, em 5 min e 7,7 GPa, estão apresentados na Figura 31. A dureza Vickers média da amostra SiC/1900°C foi $17,21 \pm 0,95 \text{ GPa}$ e da amostra SiC/2000°C foi $20,07 \pm 1,81 \text{ GPa}$. A dispersão dos valores de dureza é maior na amostra sinterizada a 2000°C, evidenciando o efeito significativo do crescimento de grão nesta propriedade mecânica. Comparativamente aos valores de dureza do SiC encontrados na literatura (~25-28 GPa), esses valores encontrados indicam que mesmo com o uso da alta pressão, a temperatura e o tempo utilizados ainda não são suficientes para produzir um corpo altamente sinterizado de SiC.

As amostras produzidas a partir das misturas dos pós de SiC com os aditivos apresentaram valores de dureza Vickers distintos para as diferentes temperaturas de sinterização utilizadas. Para a temperatura de 1000°C, as amostras produzidas com Ti e Al apresentaram, respectivamente, valores de $17,84 \pm 1,12$ GPa e $19,81 \pm 1,78$ GPa.

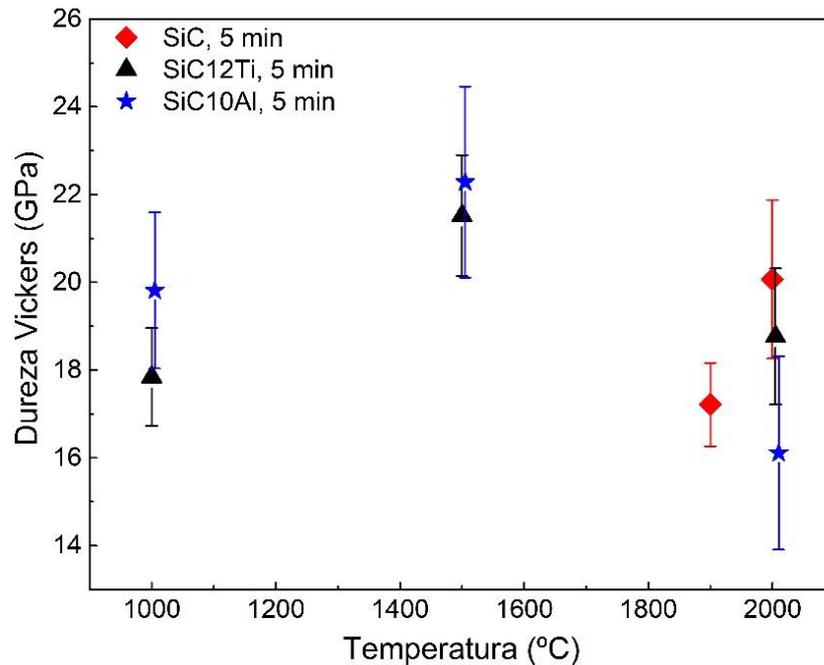


Figura 31. Dureza Vickers das amostras de SiC, SiC + 12% em peso de Ti e SiC + 10% em peso de Al em função das diferentes temperaturas de sinterização.

Entretanto, os resultados mais promissores foram obtidos para a temperatura de 1500°C. A amostra produzida a partir da mistura de SiC com 12% em peso de Ti obteve uma dureza de $21,52 \pm 1,38$ GPa, enquanto a amostra produzida a partir dos pós de SiC com 10% em peso de Al obteve uma dureza de $22,28 \pm 2,18$ GPa.

Por outro lado, as amostras produzidas com aditivos e sinterizadas em 2000°C apresentaram valores de dureza iguais ou inferiores aos obtidos para as amostras sinterizadas em 1000°C. Isso indica que o aumento da temperatura favoreceu o crescimento de grão, prejudicando a dureza das amostras.

A Figura 32 mostra o fraturamento dos grãos gerado pela impressão de dureza nas amostras de SiC + Ti e SiC + Al processadas em 2000°C. Devido ao crescimento excessivo dos grãos, esse fraturamento observado pode provocar imprecisão na determinação dos valores médios de dureza, como observado pela maior dispersão encontrada nos valores medidos. Além

disso, é um indicativo da baixa tenacidade à fratura que essas amostras podem apresentar, sendo também um limitador para a obtenção dos valores de tenacidade pelo método das trincas.

Porém, é importante destacar que o uso dos aditivos de sinterização possibilitou a obtenção de durezas superiores, em temperaturas de sinterização mais baixas, do que aquelas encontradas para as amostras de SiC sem aditivos, em temperaturas mais altas.

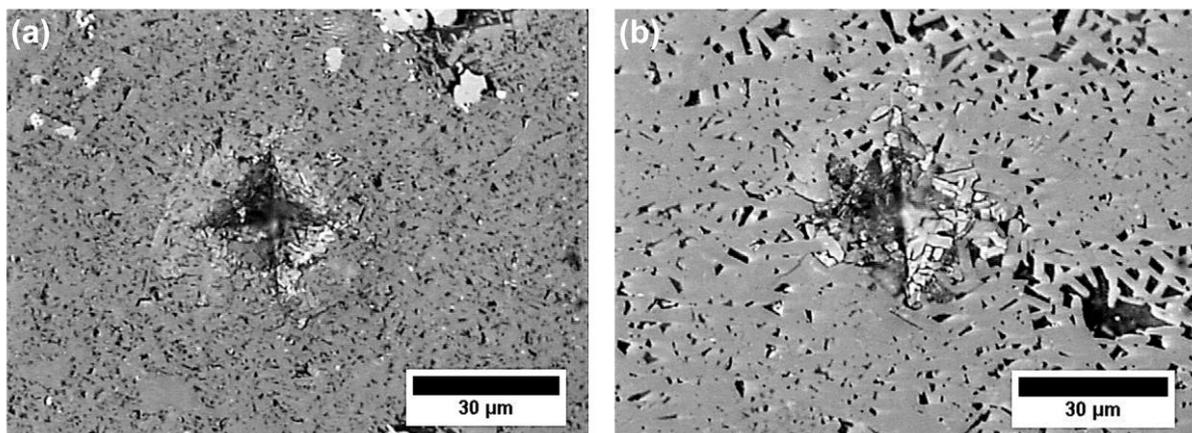


Figura 32. Imagens das impressões de dureza das amostras de (a) SiC + 12% em peso de Ti e (b) SiC + 10% em peso de Al, sinterizadas por 5 min na temperatura de 2000°C.

4.3.4 Discussões do Sistema SiC + Ti e SiC + Al

A sinterização de amostras produzidas unicamente com pó de SiC, sem aditivos, a 7,7 GPa e 1900°C ou 2000°C levou a um aumento significativo no tamanho de grão em comparação com o pó de partida. Embora o polimento tenha causado arrancamentos de grãos em regiões de contorno de grão, as amostras apresentaram uma microestrutura homogênea e densificação avançada em um estágio final de sinterização, principalmente devido ao uso de alta pressão. No entanto, os valores médios de dureza Vickers encontrados ($17,21 \pm 0,95$ GPa e $20,07 \pm 1,81$ GPa, para 1900°C e 2000°C, respectivamente) indicam que a sinterização sob alta pressão não foi suficiente para produzir amostras de SiC totalmente densificadas, pelo menos para as temperaturas e tempos de sinterização investigados.

Os padrões de DRX revelaram a presença das fases 6H-SiC e 4H-SiC nas amostras sinterizadas de SiC a 1900°C/5 min e 2000°C/5 min (apesar de não serem facilmente identificadas nessa última), além da fase 3C-SiC. A formação e estabilidade desses polítipos tem sido objeto de controvérsia em diferentes trabalhos. Por exemplo, nos diagramas de estabilidade dos polítipos já propostos, Inomata et al. alocou a região estável para 3C-SiC em temperaturas abaixo de 1700°C, enquanto Knippenberg sugeriu que 3C-SiC é

termodinamicamente instável sob todas as condições [98]. Para trabalhos que fizeram essa investigação com o uso de alta pressão [68], a faixa de estabilidade da fase cúbica 3C foi estendida para temperaturas mais elevadas ($\sim 2000^{\circ}\text{C}$) com o aumento da pressão. Para temperaturas superiores a esse valor ($2000 - 2500^{\circ}\text{C}$), a fase 6H é favorecida pelo menos a pressões até 6,5 GPa.

A utilização do Ti como aditivo de sinterização permitiu obter uma matriz de SiC com microestrutura fina, sem evidências de crescimento de grão, para as amostras processadas nas temperaturas de 1000°C e 1500°C . A amostra sinterizada a 1500°C teve um aumento significativo em sua densidade aparente quando comparada com a amostra sinterizada a 1000°C . Além disso, obteve um valor de dureza superior, ou seja, $21,52 \pm 1,38$ GPa contra $17,84 \pm 1,12$ GPa da amostra de 1000°C .

Na sinterização dessas amostras não foi possível identificar formação de fase líquida a partir do aditivo, até porque a temperatura de fusão do Ti aumenta para algo próximo a 2050°C na pressão de 7,7 GPa. Neste caso, ocorreu uma sinterização reativa entre o Ti e a matriz de SiC, o que levou a formação da fase TiC *in situ*, como pode ser observado pelos resultados de DRX (Figura 24 (a)).

Assim, os melhores resultados encontrados para a amostra sinterizada em 1500°C podem ser explicados pelo fato de que as fases formadas pelas reações *in situ* são mais bem distribuídas e mais finas. Nesse sentido, trabalhos com pós ultrafinos mostram que estes são muito úteis para melhorar a densificação de cerâmicas, porque as partículas de reforço podem inibir o crescimento dos grãos da matriz e melhorar as propriedades mecânicas da cerâmica. Assim, por estarem localizadas nos limites de grão do SiC, inibem o crescimento dos grãos e ativam os mecanismos de fortalecimento [70].

Nos resultados de DRX da amostra produzida em 1000°C não foi possível identificar os picos de difração do metal Ti, algo contraditório com os resultados de EDS, onde esse elemento é identificado na forma metálica. Isso pode ser explicado pela possível formação de uma estrutura altamente deformada do titânio (em uma escala muito fina), em função da alta pressão aplicada durante o processamento, levando em conta o elevado valor de dureza para esse material encontrado no interior do grão, de 6 GPa.

Para a amostra processada em 2000°C , foi observada a transformação parcial da fase original 3C-SiC para a 6H-SiC, efeito que já foi observado em condições de processamento sem pressão utilizando o Ti como aditivo [75]. Este comportamento também foi observado para as amostras sinterizadas de SiC, porém aqui com mais evidência com o uso do aditivo. De acordo com a literatura, o β -SiC (3C) se transforma prontamente na fase α -SiC (6H) em

temperaturas mais elevadas, resultando normalmente em grãos alongados de 6H-SiC com alta relação de aspecto (morfologia de placa) [70]. Um crescimento de grãos alongados foi também observado no presente trabalho, mas a fase largamente majoritária das amostras sinterizadas a 7,7 GPa/2000°C continua sendo a fase β -SiC (3C), pelos resultados de DRX. Além disso, a maior dispersão e os valores mais baixos de dureza, $HV = 18,77 \pm 1,55$ GPa, são influenciados por esse crescimento de grãos.

Os resultados que foram obtidos, quando Al foi usado como aditivo de sinterização, são coerentes com os resultados da literatura, que indicam que o Al é um dos únicos elementos estáveis que não forma carbetos e nem silicetos de metal pela reação com SiC. Por outro lado, a adição de Al costuma ser explorada por favorecer a formação de uma fase líquida por uma reação entre o metal, SiC e/ou SiO_2 adsorvido na superfície, que atua como meio de transporte de massa durante a densificação [75]. Isso é interessante, porque a presença de grãos muito grandes é típica na sinterização em estado sólido do SiC, enquanto o tamanho de grão para sinterização por fase líquida geralmente é mais fino e uniforme do que o da sinterização em estado sólido.

No presente trabalho, a utilização do Al como aditivo de sinterização permitiu obter para a amostra processada em 1000°C uma microestrutura fina e um valor de densificação de 98%, sem ter sido observada nenhuma reação entre Al e SiC, como apontaram os resultados de DRX e EDS.

Já na temperatura de processamento de 1500 °C, o aditivo Al promoveu a formação de uma fase líquida, com a fusão do metal, favorecendo a molhabilidade da matriz de SiC. Além disso, ocorreu a reação e formação da fase Al_2O_3 , que, como discutido anteriormente, apresenta as vantagens de ser uma fase formada pelas reações *in situ*, ou seja, ser mais bem distribuída e mais fina. Assim, os resultados de densidade aparente ($3,16 \pm 0,03$ g/cm³) e dureza ($HV = 22,28 \pm 2,18$ GPa) da amostra de 1500°C foram os melhores encontrados para esse conjunto de amostras utilizando o Al como aditivo de sinterização. Ou seja, a combinação da formação da fase líquida, permitindo produzir uma segunda fase fina e bem distribuída, com o uso de pressões extremas durante a sinterização, permitiram produzir com sucesso compósitos com boas propriedades.

Na amostra processada em 2000°C foi observada a transformação da fase original 3C-SiC para a 4H-SiC pelos resultados de DRX. O efeito do alumínio de estabilizar a fase 4H do SiC já é bem conhecido em condições normais de pressão [99]. Por mais que a alta pressão tende a deixar a fase 3C mais estável [68], neste caso o efeito da alta temperatura, juntamente com o uso do aditivo Al, foram as responsáveis por estabilizar a fase 4H.

A formação desta fase 4H-SiC contribuiu para a perda do formato equiaxial dos grãos de partida, sendo identificada uma microestrutura com grãos bastante alongados (Figura 27 (f)). Esse comportamento, juntamente com o crescimento do tamanho médio de grãos, influenciou significativamente no resultado da propriedade mecânica dureza, $HV = 16,11 \pm 2,20$ GPa, valor menor (com maior dispersão) que aquele encontrado para a amostra processada com a metade da temperatura de sinterização ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$: $HV = 19,81 \pm 1,78$ GPa).

5 CONCLUSÕES

O uso da técnica de alta pressão (ou pressões extremas) para processamento de materiais, baseada em câmaras de alta pressão do tipo toroidal, foi empregada com sucesso para produzir compósitos à base de B_4C e à base de SiC altamente densificados. A sinterização de uma mistura inicial de pós de B_4C + 10% em peso de Si , pós de SiC + 12% em peso de Ti e SiC + 10% em peso de Al , ocorreu a 7,7 GPa e diferentes temperaturas (800°C a 2000°C) e tempos de processamento (5 min e 30 min).

As principais conclusões dos resultados obtidos do estudo exploratório do efeito de diferentes aditivos na sinterização de B_4C são as seguintes:

- Com a mistura de pós de B_4C com diferentes aditivos de sinterização, os sistemas produzidos atingiram estágios avançados de sinterização para um tempo de processamento de 5 min. Os compactos preservaram a alta dureza da matriz cerâmica mesmo com a inserção de aditivos de sinterização, o que resultou na formação de novas fases de boreto/carbeto duros;
- O sistema B_4C + Si foi o escolhido para a continuação dos estudos, devido as características do silício como aditivo de sinterização, como diminuição da temperatura de fusão com o aumento da pressão de compactação e a formação de carbeto de silício (e não boreto) na reação durante a sinterização com o B_4C .

Para o sistema B_4C - Si , as principais conclusões dos resultados obtidos são as seguintes:

- O uso de alta pressão possibilitou a sinterização em fase líquida a 1000°C de compósitos B_4C - Si , com microestrutura semelhante à observada para cermetos, para os quais o Si é uma fase de ligação efetiva;
- A combinação de alta pressão (7,7 GPa), temperatura relativamente baixa (1000°C) e tempos de sinterização curtos (30 min) permitiu a produção, usando um processo de sinterização com uma única etapa, de um sinterizado de B_4C - Si altamente densificado sem crescimento significativo de grãos, apresentando valores de cerca de 20 GPa e $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para dureza Vickers e K_{Ic} , respectivamente;
- Embora nenhuma fase resultante da reação de Si com carbeto de boro tenha sido identificada por DRX nas amostras produzidas a 7,7 GPa/1000°C, mudanças significativas foram induzidas na estrutura do carbeto de boro, provavelmente associadas à incorporação de Si ;

- Para temperaturas de sinterização iguais ou superiores a 1200°C, foram produzidos compósitos B₄C-SiC sem identificação de outras fases por meio de difração de raios X. As melhores propriedades mecânicas, HV=20,60 ± 1,24 GPa e K_{Ic}=5,83 ± 0,26 MPa.m^{1/2}, foram obtidas para a amostra sinterizada em 7,7 GPa/1500°C/5 min;
- A análise do efeito da temperatura de processamento nas características estruturais do carbeto de boro indica que ele corresponderia ao composto ternário B₁₂(B,Si,C)₃ produzido por dissolução/reprecipitação. No entanto, o teor de Si deve ser significativamente menor do que o observado em compósitos produzidos por sinterização em pressões mais baixas ou por ligação por reação.

As principais conclusões dos resultados obtidos dos sistemas SiC-Ti e SiC-Al são as seguintes:

- O uso da alta pressão, juntamente com a temperatura de 1000°C e um curto tempo de sinterização (5 min), permitiu a produção de um sinterizado de SiC-Al com microestrutura fina, 98% de densificação e dureza de 19,8 GPa, sem que ocorresse reação entre o Al e SiC;
- A temperatura de processamento de 1500°C foi a mais eficiente para produzir compósitos dos sistemas SiC-Ti e SiC-Al, apresentando os melhores resultados de densidade aparente e dureza. Em ambos os casos, houve a formação de uma segunda fase *in situ*, sendo esta mais homogênea distribuída no sistema SiC-Al, em função da formação da fase líquida;
- Para o sistema SiC-Ti, ocorreu uma sinterização reativa com a formação da fase TiC, na temperatura de processamento de 1500°C, por 5 min e em 7,7 GPa. Isso possibilitou obter um compósito SiC-TiC com densidade aparente de 3,29 g/cm³ e dureza HV=21,5 GPa;
- No sistema SiC-Al, na temperatura de processamento de 1500°C, ocorreu a sinterização em fase líquida, levando a formação da fase Al₂O₃. Os melhores resultados nesse sistema, de densidade aparente (3,16 g/cm³) e dureza (HV = 22,28 GPa), foram obtidos para o compósito de SiC-Al₂O₃;
- A temperatura de processamento de 2000°C provocou a transformação da fase original 3C-SiC nos dois sistemas. No sistema SiC-Ti, ocorreu a transformação parcial para a fase 6H-SiC e no sistema SiC-Al, a transformação completa para a fase 4H-SiC. Em ambos os casos, houve crescimento acentuado do tamanho de grão

(principalmente em SiC-Al), resultando em grãos alongados, o que contribuiu negativamente para as propriedades desses sinterizados.

Além do uso de temperaturas mais baixas e tempos de sinterização mais curtos, o uso de técnicas de processamento de alta pressão permite explorar as mudanças induzidas pela pressão no diagrama de fases de matérias-primas e aditivos de sinterização, para obter sinterizados altamente densificados com composição de fases e microestrutura que não poderia ser produzida usando técnicas convencionais de sinterização.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Zhang, Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 163 (1993) 141–148. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90588-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90588-6).
- [2] Q. Song, Z.H. Zhang, Microstructure and self-healing mechanism of B₄C– TiB₂– SiC composite ceramic after pre-oxidation behaviour, *Ceram. Int.* 48 (2022) 25458–25464. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.05.223>.
- [3] Z. Aygüzer Yaşar, A.M. Celik, R.A. Haber, Improving fracture toughness of B₄C – SiC composites by TiB₂ addition, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 108 (2022) 105930. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2022.105930>.
- [4] N. Hosseini, A. Fazili, M.R. Derakhshandeh, L. Nikzad, M. Bahamirian, M. Razavi, Effect of Co addition on microstructural and mechanical properties of WC–B₄C–SiC composites, *Ceram. Int.* 47 (2021) 15771–15782. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.02.149>.
- [5] S. Kumar, S.K. Singh, Comparative Study on Consolidation of SiC-Al and SiC-B₄C-Al Cermet, 2016. www.ijtrd.com.
- [6] W.D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, 9^a, LTC, 2008.
- [7] P. Sahani, S.K. Karak, B. Mishra, D. Chakravarty, D. Chaira, Effect of Al addition on SiC-B₄C cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 57 (2016) 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.02.005>.
- [8] J. Deng, J. Zhou, Y. Feng, Z. Ding, Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C/(W, Ti)C ceramic composites, *Ceram. Int.* 28 (2002) 425–430. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00113-4).
- [9] P. Sahani, S.K. Karak, B. Mishra, D. Chakravarty, D. Chaira, A Comparative Study on SiC-B₄C-Si Cermet Prepared by Pressureless Sintering and Spark Plasma Sintering Methods, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 47 (2016) 3065–3076. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3401-2>.
- [10] Z. Zhang, X. Du, W. Wang, Z. Fu, H. Wang, Preparation of B₄C-SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 41 (2013) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.012>.
- [11] A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R. Ch Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: A review, 2010.

- <https://doi.org/10.1179/095066009X12506721665211>.
- [12] M. Mashhadi, E. Taheri-Nassaj, V.M. Sglavo, H. Sarpoolaky, N. Ehsani, Effect of Al addition on pressureless sintering of B₄C, *Ceram. Int.* 35 (2009) 831–837. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.03.003>.
- [13] Q. Song, Z.H. Zhang, Z.Y. Hu, S.P. Yin, H. Wang, Z.W. Ma, Microstructure and mechanical properties of super-hard B₄C ceramic fabricated by spark plasma sintering with (Ti₃SiC₂+Si) as sintering aid, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8790–8797. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.204>.
- [14] M. Sasso, Sinterização Reativa no Sistema Boro-Titânio em Alta Pressão, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. <http://hdl.handle.net/10183/12541>.
- [15] S.R. da S. Soares, Sinterização de TiB₂ em Altas Pressões, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- [16] Á.M. Turatti, Materiais Dúcteis de Alta Dureza Obtidos no Sistema Ti-B Sob Altas Pressões e Altas Temperaturas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015. <http://hdl.handle.net/10183/114827>.
- [17] P.F. McMillan, High pressure synthesis of solids, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* (1999). [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(99\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(99)00013-3).
- [18] R.R. Souza, R.K. Kirchner, J.R. Jurado, A.S. Pereira, V.C. Sousa, Sintering and characterization of SrBi₂Ta₂O₉ obtained by high-pressure processing at low temperatures, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.10.036>.
- [19] Y. Wang, Silicon Carbide Nanowires and Composites Obtained from Carbon Nanotubes, College of Science and Engineering Texas Christian University, 2006.
- [20] M.A. Diniz, Sinterização de matrizes cerâmicas à base de alumina reforçadas por carbetos a partir de precursores poliméricos., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, PPGCEM/UFRN, 2007. <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/12878>.
- [21] A. KELLY, Mechanical and Physical Behaviour of Metallic and Ceramic Composites, RisøNational Laboratory, 1988.
- [22] P. Ettmayer, H. Kolaska, H.M. Ortner, 1.01 - History of Hardmetals, in: V.K.B.T.-C.H.M. Sarin (Ed.), Elsevier, Oxford, 2014: pp. 3–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00001-5>.
- [23] Z. Zhang, X. Du, W. Wang, Z. Fu, H. Wang, Preparation of B₄C-SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 41 (2013) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.012>.

- [24] F. Thévenot, Boron carbide—A comprehensive review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 6 (1990) 205–225. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90048-K](https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K).
- [25] M. Bouchacourt, F. Thevenot, The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase, *J. Less Common Met.* 67 (1979) 327–331. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90007-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90007-9).
- [26] R. Lazzari, N. Vast, J.M. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso, Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B₄C Boron Carbide, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3230–3233. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3230>.
- [27] J.E. Saal, S. Shang, Z.K. Liu, The structural evolution of boron carbide via ab initio calculations, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2818661>.
- [28] H. Werheit, Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable, *Solid State Sci.* 60 (2016) 45–54. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2016.08.006>.
- [29] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla, Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3605–3628. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x>.
- [30] M.W. Chen, J.W. McCauley, J.C. LaSalvia, K.J. Hemker, Microstructural Characterization of Commercial Hot-Pressed Boron Carbide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1935–1942. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00346.x>.
- [31] D. Ghosh, G. Subhash, T.S. Sudarshan, R. Radhakrishnan, X.L. Gao, Dynamic indentation response of fine-grained boron carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1850–1857. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01652.x>.
- [32] H. Itoh, I. Maekawa, H. Iwahara, Microstructure and mechanical properties of B₆O-B₄C sintered composites prepared under high pressure, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 693–698. <https://doi.org/10.1023/A:1004753116816>.
- [33] W. Zhang, S. Yamashita, H. Kita, Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics—a review, *Adv. Appl. Ceram.* 118 (2019) 222–239. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1574285>.
- [34] M. Asadikiya, C. Zhang, C. Rudolf, B. Boesl, A. Agarwal, Y. Zhong, The effect of sintering parameters on spark plasma sintering of B₄C, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11182–11188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.167>.
- [35] A.M. Turatti, A.S. Pereira, Wear resistant boron carbide compacts produced by pressureless sintering, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7970–7977. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.064>.

- [36] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, Z. Huang, Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide, *Ceram. Int.* 40 (2014) 4359–4366. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.106>.
- [37] P. He, S. Dong, Y. Kan, X. Zhang, Y. Ding, Microstructure and mechanical properties of B₄C–TiB₂ composites prepared by reaction hot pressing using Ti₃SiC₂ as additive, *Ceram. Int.* 42 (2016) 650–656. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.160>.
- [38] T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri, Pressureless sintering of boron carbide, *Ceram. Int.* 32 (2006) 227–233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.02.008>.
- [39] X. Du, Y. Wang, Z. Zhang, F. Zhang, W. Wang, Z. Fu, Effects of silicon addition on the microstructure and properties of B₄C–SiC composite prepared with polycarbosilane-coated B₄C powder, *Mater. Sci. Eng. A.* 636 (2015) 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.049>.
- [40] D. Pan, S. Li, X. Zhang, B. Pan, S. Zhou, Y. Fu, K. Kondoh, Effect of graphite content on properties of B₄C–W₂B₅ ceramic composites by in situ reaction of B–Gr–WC, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 3617–3626. <https://doi.org/10.1111/jace.15474>.
- [41] S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, High strength B₄C–TiB₂ composites fabricated by reaction hot-pressing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1123–1130. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00274-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00274-1).
- [42] S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Mechanical and electrical properties of B₄C–CrB₂ ceramics fabricated by liquid phase sintering, *Ceram. Int.* 29 (2003) 299–304. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00120-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00120-7).
- [43] H.-W. Kim, Y.-H. Koh, H.-E. Kim, Densification and Mechanical Properties of B₄C with Al₂O₃ as a Sintering Aid, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2863–2865. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01647.x>.
- [44] C.M. Xu, H. Zeng, G.J. Zhang, Pressureless sintering of boron carbide ceramics with Al–Si additives, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 41 (2013) 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.12.011>.
- [45] L. Vargas-Gonzalez, R.F. Speyer, J. Campbell, Flexural strength, fracture toughness, and hardness of silicon carbide and boron carbide armor ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (2010) 643–651. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02501.x>.
- [46] B. Malmal Moshtaghioun, A.L. Ortiz, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Toughening of super-hard ultra-fine grained B₄C densified by spark-plasma sintering via SiC addition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1395–1401. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.018>.

- [47] X. Zhang, Z. Zhang, W. Wang, J. Shan, H. Che, J. Mu, G. Wang, Microstructure and mechanical properties of B₄C–TiB₂–SiC composites toughened by composite structural toughening phases, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 3099–3107. <https://doi.org/10.1111/jace.14815>.
- [48] S. Hayun, N. Frage, M.P. Dariel, The morphology of ceramic phases in B_xC–SiC–Si infiltrated composites, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2875–2879. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.031>.
- [49] F. Ye, Z. Hou, H. Zhang, L. Liu, Densification and mechanical properties of spark plasma sintered B₄C with Si as a sintering aid, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2956–2959. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03931.x>.
- [50] Z. Zhang, X. Du, Z. Li, W. Wang, J. Zhang, Z. Fu, Microstructures and mechanical properties of B₄C–SiC intergranular/intragranular nanocomposite ceramics fabricated from B₄C, Si, and graphite powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2153–2161. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.032>.
- [51] L. Ma, K.Y. Xie, M.F. Toksoy, K. Kuwelkar, R.A. Haber, K.J. Hemker, The effect of Si on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered boron carbide, *Mater. Charact.* 134 (2017) 274–278. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.010>.
- [52] R. Telle, Structure and Properties of Si-Doped Boron Carbide, in: *Phys. Chem. Carbides, Nitrides Borides*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1990: pp. 249–267. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2101-6_16.
- [53] X. Du, Y. Wang, Z. Zhang, F. Zhang, W. Wang, Z. Fu, Effects of silicon addition on the microstructure and properties of B₄C–SiC composite prepared with polycarbosilane-coated B₄C powder, *Mater. Sci. Eng. A.* 636 (2015) 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.049>.
- [54] X. Zhang, H. Gao, Z. Zhang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che, X. Zhang, Effects of pressure on densification behaviour, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing, *Ceram. Int.* 43 (2017) 6345–6352. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.043>.
- [55] B.M. Moshtaghioun, A.L. Ortiz, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Densification of B₄C nanopowder with nanograin retention by spark-plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1991–1998. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.021>.
- [56] D. Ghosh, G. Subhash, T.S. Sudarshan, R. Radhakrishnan, X.-L. Gao, Dynamic Indentation Response of Fine-Grained Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007)

- 1850–1857. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01652.x>.
- [57] L. Liu, X. Li, Q. He, L. Xu, X. Cao, X. Peng, C. Meng, W. Wang, W. Zhu, Y. Wang, Sintering dense boron carbide without grain growth under high pressure, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 1289–1297. <https://doi.org/10.1111/jace.15282>.
- [58] B. Matović, J. Maletaškić, T. Prikhna, V. Urbanovich, V. Girman, M. Lisnichuk, B. Todorović, K. Yoshida, I. Cvijović-Alagić, Characterization of B₄C-SiC ceramic composites prepared by ultra-high pressure sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 4755–4760. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.047>.
- [59] B. Matović, V. Urbanovich, V. Girman, M. Lisnichuk, D. Nikolić, J. Erčić, I. Cvijović-Alagić, Densification of boron carbide under high pressure, *Mater. Lett.* 314 (2022) 2021–2023. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131877>.
- [60] P. Chhillar, M.K. Aghajanian, D.D. Marchant, R.A. Haber, M. Sennett, The Effect of Si Content on the Properties of B₄C-SiC-Si Composites, *Adv. Ceram. Armor III.* (2009) 161–167. <https://doi.org/10.1002/9780470339695.CH14>.
- [61] S. Hayun, A. Weizmann, M.P. Dariel, N. Frage, Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1007–1014. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.021>.
- [62] W. Sha, Y. Liu, Y. Zhou, Y. Huang, Z. Huang, Effect of Carbon Content on Mechanical Properties of Boron Carbide Ceramics Composites Prepared by Reaction Sintering, *Mater.* 2022, Vol. 15, Page 6028. 15 (2022) 6028. <https://doi.org/10.3390/MA15176028>.
- [63] P.C. Matias, W.A. Pinheiro, G.S. Feria, G. Teixeira, E. de S. Lima, Produção de compósitos de carbeto de silício reforçados com óxido de grafeno, *Rev. Mil. Ciência e Tecnol.* 35 (2018) 3. <http://www.ebrevistas.eb.mil.br/CT/article/view/2806> (accessed March 31, 2023).
- [64] B. Matović, T. Yano, Silicon Carbide and Other Carbides: From Stars to the Advanced Ceramics, *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop.* Second Ed. (2013) 225–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00014-9>.
- [65] U. Starke, Atomic Structure of SiC Surfaces, (2004) 281–316. https://doi.org/10.1007/978-3-642-18870-1_12.
- [66] C. Langpoklakpam, A.C. Liu, K.H. Chu, L.H. Hsu, W.C. Lee, S.C. Chen, C.W. Sun, M.H. Shih, K.Y. Lee, H.C. Kuo, Review of Silicon Carbide Processing for Power MOSFET, *Cryst.* 2022, Vol. 12, Page 245. 12 (2022) 245. <https://doi.org/10.3390/CRYST12020245>.
- [67] J. Jian, J. Sun, A Review of Recent Progress on Silicon Carbide for Photoelectrochemical

- Water Splitting, Sol. RRL. 4 (2020) 2000111.
<https://doi.org/10.1002/SOLR.202000111>.
- [68] K. Daviau, K. Lee, High-Pressure, High-Temperature Behavior of Silicon Carbide: A Review, *Crystals*. 8 (2018) 217. <https://doi.org/10.3390/cryst8050217>.
- [69] P.T.B. Shaffer, *IUCr*, A review of the structure of silicon carbide, *Urn:Issn:0567-7408*. 25 (1969) 477–488. <https://doi.org/10.1107/S0567740869002457>.
- [70] M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, S.H. Naghavi Alhosseini, S. Esmaeeli, S.R. Mousavi, The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 2215–2231. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.02.042>.
- [71] H.S. Chin, K.Y. Cheong, A.B. Ismail, A Review on Die Attach Materials for SiC-Based High-Temperature Power Devices, *Metall. Mater. Trans. B.* 41 (2010) 824–832. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9365-5>.
- [72] A.L. Ortiz, O. Borrero-López, M.Z. Quadir, F. Guiberteau, A route for the pressureless liquid-phase sintering of SiC with low additive content for improved sliding-wear resistance, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 965–973. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.10.052>.
- [73] S. Ribeiro, L.A. Gênova, G.C. Ribeiro, M.R. Oliveira, A.H.A. Bressiani, Effect of heating rate on the shrinkage and microstructure of liquid phase sintered SiC ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17398–17404. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.039>.
- [74] S.K. Sharma, B.V.M. Kumar, Y.-W. Kim, S.K. Sharma, B.V.M. Kumar, Y.-W. Kim, Tribological Behavior of Silicon Carbide Ceramics - A Review, *J. Korean Ceram. Soc.* 53 (2016) 581–596. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2016.53.6.581>.
- [75] K. Raju, D.H. Yoon, Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17947–17962. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.022>.
- [76] B.-W. Lin, M. Imai, T. Yano, T. Iseki, ChemInform Abstract: Hot-Pressing of β -SiC Powder with Al - B - C Additives., *Chem. Informationsd.* 17 (1986). <https://doi.org/10.1002/chin.198627350>.
- [77] A. Maître, A. Vande Put, J.P. Laval, S. Valette, G. Trolliard, Role of boron on the Spark Plasma Sintering of an α -SiC powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1881–1890. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.002>.
- [78] J. Zhang, D. Jiang, Q. Lin, Z. Chen, Z. Huang, Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering, *Mater. Des.* 65 (2015) 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.034>.

- [79] S.K. Singhal, B.P. Singh, Sintering of boron carbide under high pressures and temperatures, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 13 (2006) 129–134.
- [80] W.D. KINGERY, J.M. WOULBROUN, F.R. CHARVAT, Effects of Applied Pressure on Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase, *J. Am. Ceram. Soc.* 46 (1963) 391–395. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb11758.x>.
- [81] R. Jeanloz, *Physical Chemistry at Ultrahigh Pressures and Temperatures*, <https://doi.org/10.1146/Annurev.Pc.40.100189.001321>. 40 (2003) 237–259. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.PC.40.100189.001321>.
- [82] P.F. McMillan, High pressure synthesis of solids, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 171–178. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(99\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(99)00013-3).
- [83] J. V Badding, HIGH-PRESSURE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND TUNING OF SOLID STATE MATERIALS, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998) 631–658. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.631>.
- [84] S.C. Liao, W.E. Mayo, K.D. Pae, Theory of high pressure/low temperature sintering of bulk nanocrystalline TiO₂, *Acta Mater.* 45 (1997) 4027–4040. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00087-6).
- [85] M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, V. Britun, O. Andreyev, Solid solution of carbon in β -SiC, *Mater. Lett.* 35 (1998) 277–282. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00263-2).
- [86] M.L. Xie, D.L. Luo, X. Bin Xian, B.Y. Leng, C. Chang'an, W.Y. Lu, Densification of nano-SiC by ultra-high pressure effects of time, temperature and pressure, *Fusion Eng. Des.* 85 (2010) 964–968. <https://doi.org/10.1016/J.FUSENGDES.2009.09.003>.
- [87] B. Matovic, F. Zivic, S. Mitrovic, D. Prsic, V. Maksimovic, T. Volkov-Husovic, R. Kumar, Ultra-high pressure densification and properties of nanostructured SiC, *Mater. Lett.* 164 (2016) 68–71. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.043>.
- [88] M.I. Eremets, *High pressure experimental methods*, Oxford University Press, 1996.
- [89] W. Kraus, G. Nolze, Powder Cell - A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *J. Appl. Crystallogr.* 29 (1996) 301–303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>.
- [90] K. Niihara, A. Nakahira, T. Hirai, The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) C-13-C-14. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19158.x>.
- [91] J.F. Cannon, Behavior of the Elements at High Pressures, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 3 (1974) 781–824. <https://doi.org/10.1063/1.3253148>.

- [92] C.C. Yang, J.C. Li, Q. Jiang, Temperature-pressure phase diagram of silicon determined by Clapeyron equation, *Solid State Commun.* 129 (2004) 437–441. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.11.020>.
- [93] R.G. Hennig, D.R. Trinkle, J. Bouchet, S.G. Srinivasan, R.C. Albers, J.W. Wilkins, Impurities block the α to ω martensitic transformation in titanium, *Nat. Mater.* 4 (2005) 129–133. <https://doi.org/10.1038/nmat1292>.
- [94] T.L. Aselage, R.G. Tissot, Lattice Constants of Boron Carbides, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2207–2212. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04485.x>.
- [95] S. Zhu, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, S.C. Zhang, Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 459 (2007) 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.116>.
- [96] S. Hayun, A. Weizmann, M.P. Dariel, N. Frage, The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 6 (2009) 492–500. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02290.x>.
- [97] A.U. Khan, A.M. Etzold, X. Yang, V. Domnich, K.Y. Xie, C. Hwang, K.D. Behler, M. Chen, Q. An, J.C. LaSalvia, K.J. Hemker, W.A. Goddard, R.A. Haber, Locating Si atoms in Si-doped boron carbide: A route to understand amorphization mitigation mechanism, *Acta Mater.* 157 (2018) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.021>.
- [98] S. Sugiyama, M. Togaya, Phase Relationship between 3C- and 6H-Silicon Carbide at High Pressure and High Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 3013–3016. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01129.x>.
- [99] D.H. Stutz, S. Prochazka, J. Lorenz, Sintering and Microstructure Formation of β -Silicon Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 479–482. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15812.x>.