

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Processamento de cerâmicas de  $ZrB_2$  com aditivos de sinterização por prensagem e rotas coloidais  
Bolsista: Joana Carvalho da Silva  
Orientadora: Rosa Maria da Rocha  
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2016 a Julho de 2017

### Resumo

O diboreto de zircônio ( $ZrB_2$ ) é um material que lidera a categoria de cerâmicas de ultra-alta temperatura devido suas propriedades únicas, dentre elas o seu elevado ponto de fusão ( $3245^\circ C$ ) e baixa densidade em relação aos demais materiais desta categoria ( $6,09 \text{ g/cm}^3$ ). Por esses motivos, o  $ZrB_2$  tem sido um potencial candidato para aplicação aeroespacial como sistemas de barreira térmica em veículos hipersônicos e de reentrada atmosférica. O objetivo desse trabalho é estudar o efeito da adição de  $B_4C$  e carbono como aditivos de sinterização na densificação do  $ZrB_2$  e conformar placas finas de  $ZrB_2$  por processamento coloidal de colagem de fitas. Foram preparadas composições com misturas de pós de  $ZrB_2 + B_4C$ ,  $ZrB_2 + C$  e  $ZrB_2 + B_4C + C$ . Os pós foram prensados uniaxial e isostaticamente e sinterizados sem pressão a  $2020^\circ C/2h$  em atmosfera de argônio. As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à densificação, microestrutura, dureza/microdureza e oxidação. Os aditivos foram eficientes em elevar a densificação do  $ZrB_2$ , com melhores resultados apresentados nas amostras com adição de  $B_4C$  com densidade de 98,7 % da densidade teórica, dureza  $>15 \text{ GPa}$ , e maior resistência a oxidação em relação as amostras com carbono. O processo de colagem de fitas por meio aquoso foi bem sucedido no processamento de fitas de  $ZrB_2/6\%B_4C$  com fitas a verde ( $\sim 500 \mu m$  de espessura) apresentando boa flexibilidade, resistência, praticamente sem defeitos e com bom destacamento do filme para formulações com até 2% de ligante.

### 1. Introdução

As cerâmicas de ultra-alta temperatura (UHTC-ultrahight temperature ceramics) correspondem a uma classe de materiais que apresentam ponto de fusão acima de  $3000^\circ C$  e incluem boretos, nitretos e carbetos de metais de transição dos grupos IV e V ta tabela periódica. Estas cerâmicas possuem características específicas que os tornam importantes para

o ramo aeroespacial, tais como elevada refratariedade, elevada condutividade térmica ou elétrica e inércia química contra metais fundidos [1].

Dentro da família das cerâmicas de ultra-alta temperatura os diboretos apresentam destaque em função da maior condutividade térmica. Entre os diboretos, o  $ZrB_2$  apresenta massa específica inferior às demais cerâmicas de ultra-alta temperatura ( $6,09 \text{ g/cm}^3$ ), alto ponto de fusão ( $3245 \text{ }^\circ\text{C}$ ), condutividade térmica e excelente resistência à corrosão [2,3]. Por conta dessas ótimas condições, esse tipo de cerâmica é considerado um excelente candidato em processos de proteção térmica de veículos hipersônicos e de reentrada atmosférica [3].

Tal cerâmica possui forte ligação covalente, baixa difusividade de volume e, também, a presença de impurezas oxidadas, como  $B_2O_3$  e  $ZrB_2$ , na superfície de suas partículas [3,4]. Estas impurezas oxidadas são as responsáveis pelo crescimento de grão exagerado no último estágio da sinterização, fazendo com que o material não avance na densificação [4]. Essas condições dificultam o processo de sinterização para a obtenção de peças monolíticas densas, sendo requisitadas elevadas temperaturas e aplicação de pressão para sua densificação. Os processos feitos com auxílio da pressão costumam obter uma maior densificação, porém as amostras produzidas se restringem quanto ao formato [2]. Na sinterização sem pressão as peças podem ter formatos mais complexos obtidos não somente por prensagem a frio, mas por rotas coloidais. Para se atingir uma maior densificação por sinterização sem pressão se faz necessário a utilização de aditivos de sinterização.

Uma técnica de conformação por rotas coloidais é o processamento de colagem de fitas ou *tape casting*, que é utilizada para a fabricação de placas finas de cerâmicas. O processo consiste na preparação de uma suspensão, chamada barbotina, e na colagem sobre uma superfície [5,6]. A barbotina é formada por solventes, dispersantes, ligantes e plastificantes. Após a evaporação do solvente, obtém-se apenas uma fita flexível, que após ser separado da superfície, pode ser cortada, enrolada, perfurada e estampada. Ao obter-se a fita flexível, é possível tratá-la termicamente, de modo que o orgânico contido no material evapore e por fim pode ser feita a sinterização [5].

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da adição de carбето de boro ( $B_4C$ ) e carbono e da combinação destes dois materiais na densificação do  $ZrB_2$  processado por sinterização sem pressão. O  $B_4C$  e o carbono reagem com as impurezas oxidadas da superfície do pó de  $ZrB_2$ , melhorando a densificação em relação ao  $ZrB_2$  puro [3,4]. Um segundo objetivo é a obtenção de placas finas de  $ZrB_2$  pela técnica de processamento de colagem de fitas (*tape casting*).

## 2. Materiais e métodos

Neste trabalho foram processadas amostras por prensagem para o estudo dos aditivos de sinterização e amostras por colagem de fitas para a obtenção de placas finas.

### 2.1- Estudo dos aditivos de sinterização: amostras prensadas

Os materiais usados foram os seguintes:  $ZrB_2$  (H. C. Starck, Alemanha, grau B);  $B_4C$  (H. C. Starck, Alemanha, Grau HS); carbono (negro de fumo Cabot-VulcanXC72).

Foram preparadas 9 composições de  $ZrB_2$  com  $B_4C$  e carbono, além do  $ZrB_2$  puro que serviu como referência. A Tabela 1 apresenta as composições em massa das misturas e a densidade teórica calculada pela regra das misturas, utilizando a densidade teórica de cada material. A densidade teórica do  $ZrB_2$  é  $6,09 \text{ g/cm}^3$ , do  $B_4C$  é  $2,52 \text{ g/cm}^3$  e do carbono  $2,25 \text{ g/cm}^3$ .

Tabela 1 - Composição em massa das misturas e valores de densidade teórica.

<b>Composição</b>	<b>ZrB<sub>2</sub> (%)</b>	<b>B<sub>4</sub>C (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>Densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>ZrB<sub>2</sub></b>	100	-	-	6,09
<b>ZrB<sub>2</sub> + 4% B<sub>4</sub>C</b>	96	4	-	5,763
<b>ZrB<sub>2</sub> + 6% B<sub>4</sub>C</b>	94	6	-	5,613
<b>ZrB<sub>2</sub> + 8% B<sub>4</sub>C</b>	92	8	-	5,470
<b>ZrB<sub>2</sub> + 1% C</b>	99	-	1	5,988
<b>ZrB<sub>2</sub> + 2% C</b>	98	-	2	5,889
<b>ZrB<sub>2</sub> + 3% C</b>	97	-	3	5,794
<b>ZrB<sub>2</sub> + 2% + 1% C</b>	97	2	1	5,826
<b>ZrB<sub>2</sub> + 4% + 1% C</b>	95	4	1	5,672
<b>ZrB<sub>2</sub> + 3% + 2% C</b>	95	3	2	5,657

Preparação dos pós: Foram preparadas 50 g de cada mistura. Os pós foram pesados em balança analítica e passados para um béquer de 250 mL e adicionado 40 mL de álcool etílico anidro. As amostras foram misturadas e colocadas em um ultrassom, durante o período de 1 h para quebrar os aglomerados e homogeneizar os pós. Em seguida o material foi seco em um agitador magnético com aquecimento para evaporação do álcool. O material seco de cada mistura foi desaglomerado em almofariz e pistilo de ágata e granulado, passando em uma peneira malha 45 *mesh*.

Conformação por prensagem: Foram compactadas pastilhas com diâmetro de 15 mm e 5 mm de altura. Foi utilizada carga de 60 MPa para a prensagem uniaxial e 300 MPa para a

prensagem isostática. Foram compactadas amostras no formato de barras de 45 x 5 x 5 mm para ensaio de oxidação com o mesmo procedimento adotado nas pastilhas.

Pré-Sinterização: Foi realizado um tratamento prévio em algumas amostras na temperatura de 1400 °C/30min sob vácuo. Este tratamento teve a finalidade de promover as reações do B<sub>4</sub>C e do carbono com a camada de óxidos de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> presente na superfície das partículas de ZrB<sub>2</sub>. Foram sinterizadas duas pastilhas de cada composição com tratamento prévio e outras duas sem o tratamento sendo sinterizadas direto no forno de grafite

Sinterização: As amostras foram colocadas dentro de um cadinho de grafite e sinterizadas sem pressão em forno de resistência de grafite a temperatura de 2020°C com patamar de 2 h, em atmosfera de argônio. As barrinhas foram sinterizadas a 2000 °C/2h. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 30°C/min.

Densidade: Foram calculadas densidades a verde pelo método geométrico e das amostras sinterizadas pelo hidrostático. Foi utilizada uma balança analítica com precisão de 0,0001 g (SHIMADZU, SMK-401/SMK-301) para a massa e pesadas as massas imersa, úmida e seca.

Dureza e microdureza: Para o ensaio de microdureza e dureza as amostras foram cortadas ao meio e embutidas com baquelite em uma embutidora metalográfica (TECLAG- 3 cm de diâmetro). As amostras foram lixadas em disco adiamantado e em seguida polidas em lixas de SiC. Foi utilizado um micro-durometro (Galileo modelo-Isoscan HV1 OD), com carga aplicada de 4,9 N e um durômetro (Instron, Turbo 2100 B) com carga de 49,05 N.

Microscopia eletrônica de varredura: Foi observada a superfície das amostras polidas e atacadas termicamente a 1750°C/30min em atmosfera de argônio, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV- equipamento:LEO - 435 VPi ).

Oxidação: Foram escolhidas as barrinhas com maior densificação para o ensaio de oxidação,. As barrinhas foram cortadas ao meio por um disco de diamante, desbastadas e polidas. As amostras foram imersas em álcool isopropílico e colocadas em ultrassom por 10 min para limpeza. As amostras foram oxidadas em forno tipo elevador da marca Nabertherm (Fig.1). Foram realizados 3 ensaios de oxidação: 1300°C/1h, 1400°C/30min e 1500°C/15min. A superfície das amostras oxidadas foi analisada quanto as fases cristalinas presentes por difração de raios X (DRX–PANanalytical:X’Pert PRO)) e observadas por MEV.

## 2.2- Processamento de fitas de ZrB<sub>2</sub> por Colagem de Fitas

Os materiais utilizados foram: pó de ZrB<sub>2</sub> (H. C. Strack, Alemanha, grau B); pó de B<sub>4</sub>C (H. C. Strack, Alemanha, Grau HS); água deionizada como solvente; ligante à base de emulsão de

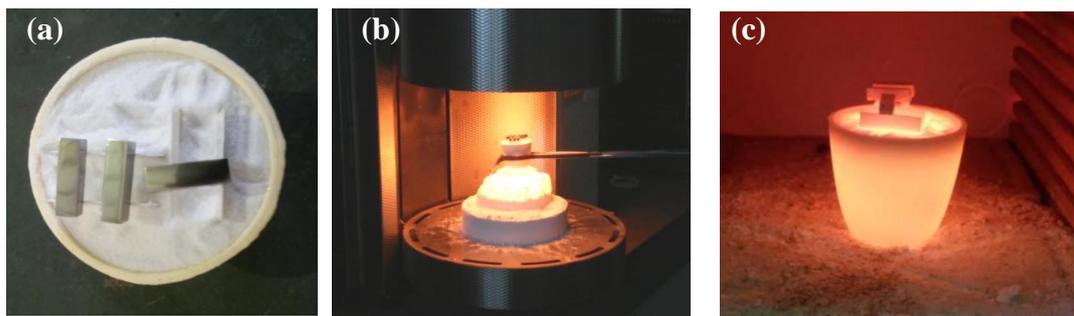


Figura 1: Etapas do ensaio de oxidação em atmosfera estática ao ar.

látex acrílico Mowilith DM 765(Clariant), que consiste em pequenas partículas de polímero dispersas em água, sendo o sólido correspondente a 50% em peso; como defloculante PEI (Polietileno imina). Foram preparadas 4 suspensões (Tabela 2).

A preparação da barbotina foi realizada em duas etapas. A primeira consistiu na mistura e homogeneização dos pós, da água e do defloculante. A mistura dos componentes foi feita em moinho de bolas com esferas de zircônia, por aproximadamente 18h. Na segunda etapa, foi adicionado o ligante, Mowilith, nas concentrações de 3% nas Fitas 1 e 2, 2% na Fita 3 e, por fim, 1% na Fita 4. O ligante foi homogeneizado em um agitador magnético durante 1h.

Tabela 2 - Formulação das suspensões para *tape-casting*.

Material	Fita 1 (%) (3% ligante *)	Fita 2 (%) (3% ligante*)	Fita 3 (%) (2 % ligante*)	Fita 4 (%) (1 % ligante*)
ZrB <sub>2</sub>	80,28	75,02	76,24	77,50
B <sub>4</sub> C	--	4,79	4,87	4,95
H <sub>2</sub> O	14,17	14,60	14,84	15,08
Ligante+água	4,75	4,79	3,24	1,65
Defloculante**	0,80	0,80	0,81	0,82

\* em relação à massa de pó; \*\* 1,0 % em massa em relação ao pó.

A barbotina foi vertida em um suporte com abertura próxima 500 μm de espessura sobre um filme de Politereftalato de Etileno (PET). A fita foi seca a temperatura ambiente por 24h. Após a secagem, as fitas foram destacadas do filme e cortadas em placas de 2,5 x 2,5 cm.

### 3. Resultados

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de densidade relativa à verde, perda de massa e a densidade após sinterização das amostras de ZrB<sub>2</sub> puro e com os diferentes aditivos.

Tabela 3: Resultados de densidade a verde, perda de massa e densidade hidrostática das amostras com e sem tratamento térmico prévio.

Composição		Densidade verde (%DT)	Perda de massa (%)	Densidade hidrostática (%DT)	
Puro	ZrB <sub>2</sub>	58,6 ± 0,1	1,60 ± 0,01	85,7 ± 0,1	
	Zr4B*	60,3 ± 0,3	1,77 ± 0,02	97,0 ± 0,2	
Zr4B	1,63 ± 0,01		96,2 ± 0,2		
B <sub>4</sub> C	Zr6B*	61,2 ± 0,2	1,88 ± 0,05	98,0 ± 0,2	
	Zr6B		1,66 ± 0,03	97,9 ± 0,1	
	Zr8B*	62,5 ± 0,1	1,90 ± 0,01	98,0 ± 0,1	
	Zr8B		1,68 ± 0,01	98,7 ± 0,2	
	Carbono	Zr1C*	59,7 ± 0,1	2,77 ± 0,01	89,8 ± 0,2
		Zr1C		2,69 ± 0,01	89,7 ± 0,7
Zr2C*		59,9 ± 0,2	3,12 ± 0,09	93,7 ± 0,1	
Zr2C			2,81 ± 0,02	94,1 ± 0,1	
Zr3C*		59,2 ± 0,3	3,9 ± 0,1	94,2 ± 0,3	
Zr3C			3,38 ± 0,03	92,5 ± 0,1	
B <sub>4</sub> C+C	Zr2B1C*	60,5 ± 0,1	2,89 ± 0,03	92,0 ± 0,1	
	Zr2B1C		2,53 ± 0,03	95,9 ± 0,1	
	Zr4B1C*	60,2 ± 0,2	3,04 ± 0,05	96,9 ± 0,4	
	Zr4B1C		2,55 ± 0,01	97,5 ± 0,1	
	Zr3B2C*	59,1 ± 0,2	4,09 ± 0,02	93,8 ± 0,3	
	Zr3B2C		3,50 ± 0,03	93,4 ± 0,1	

\*amostras com tratamento térmico prévio a vácuo a 1400°C/30min

Os aditivos de sinterização utilizados em todas as concentrações foram eficientes em aumentar a densificação em relação ao ZrB<sub>2</sub> puro. Enquanto o ZrB<sub>2</sub> puro apresentou densidade relativa de 85,7 %DT, as amostras com adição de B<sub>4</sub>C foram as que mais densificaram em torno de 98,0 % DT. A adição de carbono sozinho proporcionou uma menor densificação entre 90 a 94% DT. A mistura dos dois aditivos apresentou maiores densidades para a adição de 4%B<sub>4</sub>C e 1% Carbono atingindo 97% DT. As amostras com tratamento prévio perderam mais massa do que as amostras sem tratamento. No entanto, este efeito não fez surtir variação significativa nos resultados de densidade. A remoção da superfície de óxidos, formada por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, mostra-se crítica para a melhor densificação

das cerâmicas de  $ZrB_2$  [3]. A adição de aditivos foi encontrada como uma forma de remover os óxidos da superfície, segundo as reações:



A Figura 2 mostra imagens de MEV da microestrutura das amostras contendo 2% C, 6% de  $B_4C$  e com 4%  $B_4C$  + 1% de C.

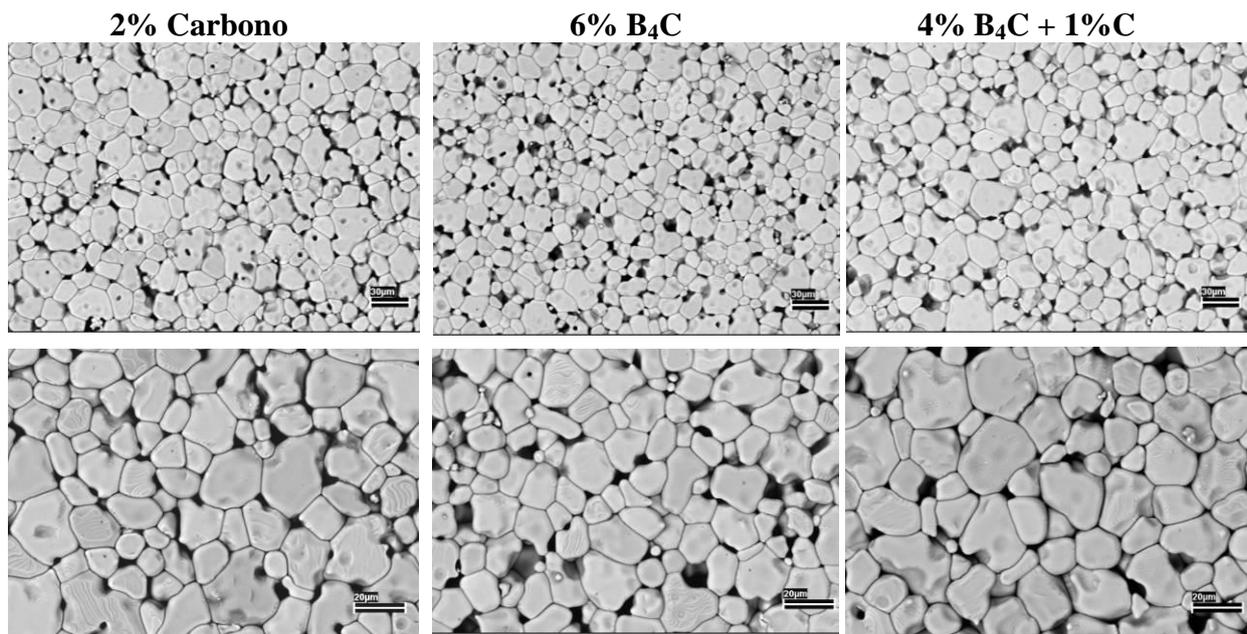


Figura 2: Micrografias de MEV de superfície polida e atacada das amostras com aditivo de sinterização: superior aumento de 1000x e inferior aumento de 2000x.

A microestrutura das 3 amostras está bem similar com a amostra com 6% de  $B_4C$  apresentando grãos de  $ZrB_2$  levemente inferiores ao das outras amostras. O tamanho médio de grão ficou em torno de 30  $\mu m$ .

A Tabela 4 mostra os resultados dos testes de microdureza e dureza Vickers. A amostra de  $ZrB_2$  sem aditivo apresentou o menor resultado de dureza e microdureza. As amostras com adição de  $B_4C$  foram as que apresentaram os maiores valores de dureza em torno de 15 GPa. O  $B_4C$  é um material de elevada dureza e contribuiu para o aumento da dureza, além de melhorar a densificação do  $ZrB_2$ .

Na Tabela 5 são apresentados os resultados do ensaio de oxidação realizado nas barrinhas de  $ZrB_2$  puro e com adição de 2% de C, 6% de  $B_4C$  e da mistura de 4% de  $B_4C$  + 1% de C.

Tabela 4- Teste de microdureza com carga de 4,9 N, e dureza com carga de 49 N.

Amostras	Microdureza (GPa)	Dureza (GPa)
ZrB <sub>2</sub>	10,0 ± 1,7	8,0 ± 0,2
ZrB <sub>2</sub> +4% B <sub>4</sub> C	14,4 ± 1,7	14,5 ± 0,5
ZrB <sub>2</sub> + 6% B <sub>4</sub> C	15,6 ± 1,0	15,6 ± 0,7
ZrB <sub>2</sub> + 1% C	11,1 ± 1,8	9,1 ± 0,9
ZrB <sub>2</sub> + 2% C	12,9 ± 1,5	11,2 ± 1,1
ZrB <sub>2</sub> + (2% B <sub>4</sub> C +1%C)	12,7 ± 1,4	12,7 ± 1,1

A presença dos aditivos nas barrinhas levou a uma maior densificação e um menor ganho de massa em relação ao ZrB<sub>2</sub> puro. As amostras com carbono foi a que apresentou o maior ganho de massa, apesar de ter sido inferior ao encontrado na literatura para amostras de ZrB<sub>2</sub> com adição de B<sub>4</sub>C de 8,5 mg/cm<sup>2</sup> [2].

Tabela 5 - Ensaio de Oxidação realizado nas temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C.

Composição	Densidade %DT	Oxidação (mg/cm <sup>2</sup> )		
		1300 °C/1h	1400 °C/30min	1500 °C/15min
ZrB <sub>2</sub>	79,0 ± 0,5	---	12,1	12,4
ZrB <sub>2</sub> + 2% C	93,8 ± 0,4	8,6	7,6	7,8
ZrB <sub>2</sub> + 6% B <sub>4</sub> C	96,9 ± 0,5	6,6	5,6	5,7
ZrB <sub>2</sub> + (4% B <sub>4</sub> C + 1%C)	96,1 ± 0,5	6,2	5,2	5,6

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas da superfície oxidada da amostra com 6%B<sub>4</sub>C. Em ambos difratogramas foram identificados os picos referentes à fase cristalina da zircônia (ZrO<sub>2</sub>) e do óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

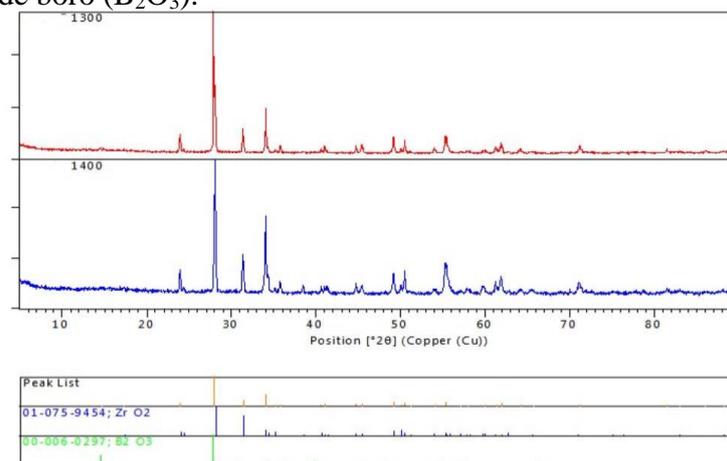


Figura 3: Difratograma das amostras de ZrB<sub>2</sub>, com aditivos, após o teste de oxidação.

A oxidação realizada a  $1400^{\circ}\text{C}$  mostra picos com maiores intensidades do que a feita a  $1300^{\circ}\text{C}$ , indicando que há uma maior formação dos óxidos ( $\text{ZrO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) no primeiro caso.

Na Figura 4 são apresentadas micrografias de MEV (elétrons retroespalhados) da superfície oxidada a  $1400^{\circ}\text{C}/30\text{min}$  da amostra com  $6\%\text{B}_4\text{C}$ . Durante a oxidação o  $\text{ZrB}_2$  oxida formando uma casca de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  que se destaca da superfície da amostra expondo camadas inferiores de  $\text{ZrB}_2$  que são oxidadas sucessivamente.

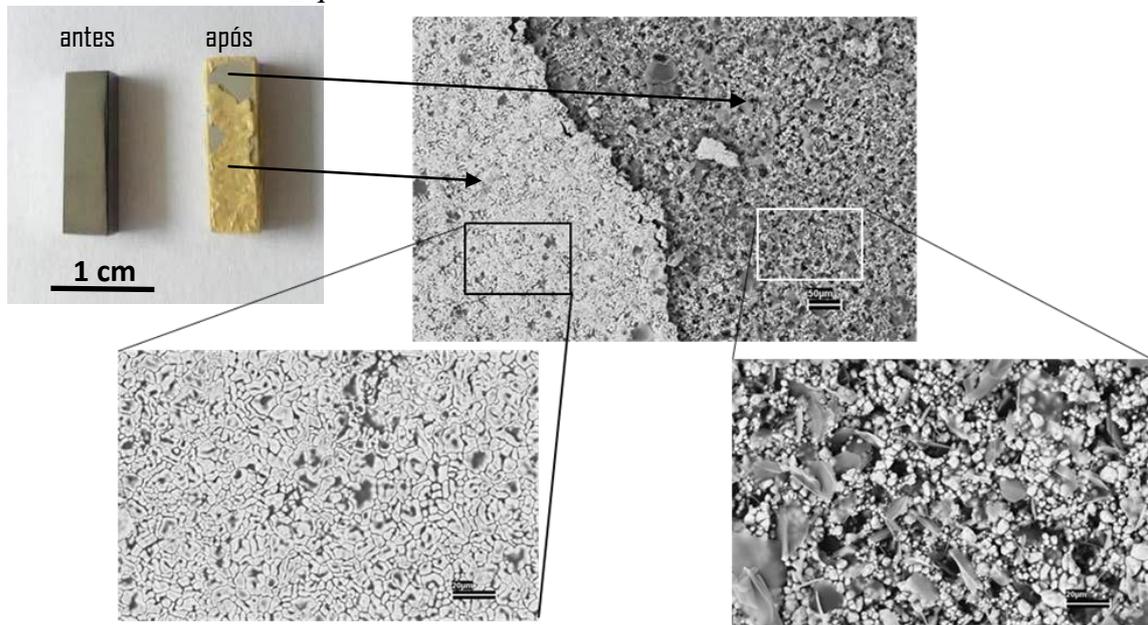


Figura 4- Micrografias de MEV com elétrons retroespalhados da superfície oxidada.

O processamento da colagem de fitas foi feito usando como solvente a água, evitando a utilização de solventes orgânicos que vêm sendo considerados nocivos ao meio ambiente e à saúde [6]. As fitas apresentaram boa flexibilidade utilizando baixas concentrações de ligante (Figura 5). No entanto, a fita contendo 1% de ligante ficou um pouco quebradiça, apresentando dificuldade para ser retirada do filme de silicone. A densidade a verde das fitas ficou em torno de 56,5 %DT.

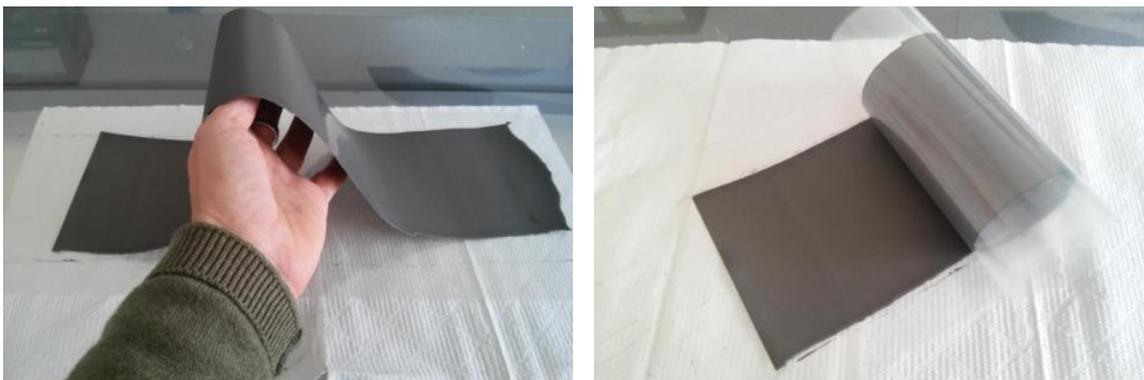


Figura 5- Fita de  $\text{ZrB}_2 + 6\% \text{B}_4\text{C}$  obtida por *tape-casting* com 2% de ligante.

#### 4. Conclusões

Neste trabalho, foram processadas e sinterizadas amostras prensadas de  $ZrB_2$  com aditivos de sinterização de  $B_4C$  e carbono e avaliado o seu efeito na densificação, dureza e oxidação. Os aditivos levaram a uma maior densificação, pois colaboraram para a eliminação das impurezas oxidadas presentes na superfície do  $ZrB_2$ . Algumas amostras apresentaram resultados melhores do que outras. As amostras contendo  $B_4C$  foram as que obtiveram os melhores resultados de densificação, dureza e oxidação. A adição de carbono e adição de  $B_4C+C$ , embora tenham apresentado resultados inferiores, mostraram-se eficientes aditivos de sinterização. Portanto, o processo de sinterização sem pressão e com aditivos de  $B_4C$  e carbono, fez melhorar a densificação do  $ZrB_2$ . No processo de colagem de fitas, foi possível obter placas finas de  $ZrB_2$  com  $B_4C$ , utilizando suspensões com concentrações de ligantes muito baixas, com 3, 2 e 1%. Embora a composição com 1% de ligante tenha ficado um pouco quebradiça, as fitas obtiveram bons resultados quanto à flexibilidade e presença de defeitos.

#### 5. Divulgação dos Resultados

Trabalho apresentado no 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica (60ºCBC):

Silva, J.C.; Oliveira, J.L.; Rocha, R.M., **Efeito da adição de diferentes concentrações de  $B_4C$  e carbono na sinterização sem pressão do  $ZrB_2$** , 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 04 a 07 de junho de 2017, Gramado-RS.

#### Referências

- [1] FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E., Ultra-high temperature ceramics: Material for extreme environments, *Scripta Materialia*, v.129, p. 94-99, 2017.
- [2] SONBER, J. K.; SURI, A. K., Synthesis and consolidation of zirconium diboride: review, *Adv. App. Ceram.*, v.110, n.6, p.321-334, 2011.
- [3] ZHU, S.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E.; ZHANG, S. C., Pressureless Sintering of Zirconium Diboride Using Boron Carbide and Carbon Additions, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.90, n.11, p.3660-3663, 2007.
- [4] ZHU, S.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E.; ZHANG, S. C., Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders, *Mater. Sci. Eng. A*, v.459, p.167-171, 2007.
- [5] HOTZA, D.; Review: Colagem de Folhas Cerâmicas. *Cerâmica*, v. 43, p. 283-284, 1997.
- [6] HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. *Mat. Sci. Eng. A*, v. 202, n.1-2, p. 206-217, 1995.