

# O EFEITO DE ADITIVOS E DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE BORO <sup>1</sup>

P.A.S.L. Cosentino<sup>2</sup>  
J.B. Campos<sup>3</sup>  
R.A. Avillez<sup>4</sup>  
C.A. Costa,

## Resumo

Moagem de alta energia por intermédio de moinho planetário foi usada para a produção de partículas submicrométricas de carbeto de boro ( $B_4C$ ), aumentando a reatividade do pó e facilitando a sinterização. Para isto também foram empregados aditivos em quantidades de 2 e 4% em peso –  $C_{amorfo}$ ,  $Cr_3C_2$  e VC. O processo de moagem empregado durante 2 e 4 horas introduziu uma grande quantidade de nanopartículas de  $ZrO_2$  oriundas das microesferas de moagem e de outros elementos do pote de moagem. Não foi empregado nenhum processo para eliminar tais contaminantes. Após a moagem as misturas de pós foram preparadas e homogeneizadas segundo o método tradicional. A reatividade do pó moído foi determinada por BET. Durante a sinterização os contaminantes reagiram com o  $B_4C$  e com os aditivos de sinterização formando compostos de diferentes composições. Para avaliar os efeitos tanto da moagem como da aditivação na sinterização do carbeto de boro determinaram-se as densidades pelo Método de Arquimedes, por Picnometria a Hélio e por Difração de Raios-X (densidade cristalográfica). A densidade alcançada dos compostos formados variou em função da moagem e do tipo de aditivo. A correta caracterização e a distribuição das fases presentes oriundas das reações químicas advindas das impurezas e aditivos do  $B_4C$  para compreender a sua influência nas propriedades mecânicas e desenvolver novas gerações de compostos de  $B_4C$  com propriedades mecânicas otimizadas. As fases resultantes foram identificadas por difração de Raios-X, aliado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (EDS/SEM) e refinadas pelo método de Rietveld. Determinou-se a dureza Vickers das pastilhas sinterizadas.

**Palavras-chave:** Carbeto; Boro; Moagem; Sinterização.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Centro Tecnológico do Exército – Laboratório de Materiais - Av das Américas, 28705 - Rio de Janeiro/RJ pac@ctex.eb.br.

<sup>3</sup> INT/ RJ; (4) DCMM/PUC/RJ; (5) PEMM/COPPE/UFRJ

## 1 INTRODUÇÃO

A inovação no campo da ciência dos materiais é fruto da busca por materiais avançados com propriedades e desempenhos superiores aos existentes. Assim almeja-se alcançar materiais com performance e desempenho superiores levando ao desenvolvimento de novas tecnologias de processamento de materiais. No caso dos materiais cerâmicos as modificações na composição química e no processamento termomecânico permitem melhoras significativas nas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

O processamento é uma etapa crítica para a inovação das cerâmicas avançadas onde se busca estabelecer relações entre o histórico de preparação e processamento, a estrutura resultante e as propriedades esperadas do material de forma a obter uma microestrutura que propicie o melhor atendimento em aplicações específicas. Normalmente a obtenção de materiais avançados se dá através do processamento em condições longe do equilíbrio [1].

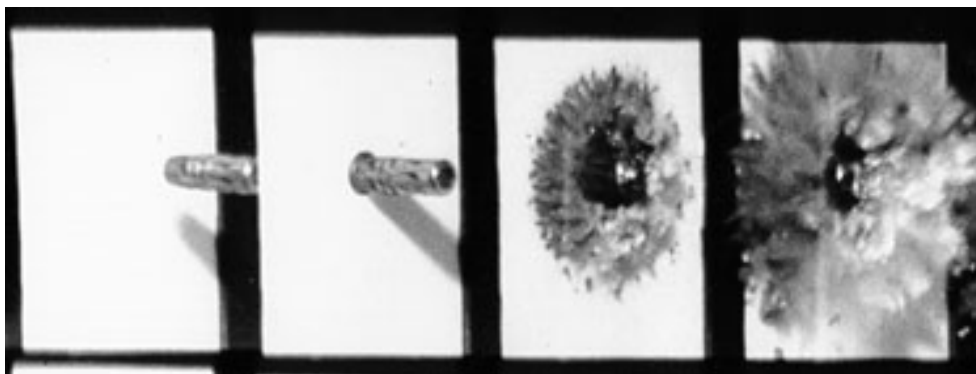
A demanda por materiais cerâmicos em aplicações estruturais tem se ampliado muito por conta das propriedades únicas dos mesmos. A elevada dureza, resistência à abrasão, resistência à corrosão e resistência mecânica, mesmo em altas temperaturas, aliada a baixa densidade torna os cerâmicos uma classe única de materiais com aplicações específicas, principalmente em segmentos de altíssimo valor agregado. Podem-se citar como exemplos as aplicações na indústria aeroespacial como narizes e tubeiras de mísseis, na indústria petroquímica, como sedes de selo mecânico para bombas, na indústria nuclear, como barras de controle e na indústria bélica, como blindagem balística.

A crescente demanda por produtos relacionados a segurança e defesa impulsionou a pesquisa e o desenvolvimento de cerâmicos avançados [2]. No caso de sistemas de blindagens modernos empregam-se diversos materiais (polímeros, cerâmicos e metais) tendo na parte frontal externa uma superfície dura onde ocorrerá o impacto, fabricada em cerâmica estrutural. Os materiais cerâmicos estruturais mais empregados para este fim são a alumina, os carbetos, os nitretos e boretos [3]. Por causa do nível de proteção aliada à baixa densidade, o emprego de blindagens cerâmicas se difundiu pelas forças armadas de todos os países, tornando-se um material de emprego militar básico para os soldados. É empregada ostensivamente por tropas, viaturas e aeronave, conforme os exemplos da Figura 1.



**Figura 1.** Emprego do  $B_4C$  como blindagem cerâmica [4].

A função do cerâmico é quebrar a ponta do projétil no impacto contra a placa de cerâmica, quando este atinge o sistema de blindagem. Por sua vez a cerâmica quebra-se, transferindo a carga para a retaguarda, que impede a passagem, tanto da energia residual do projétil, quanto dos fragmentos da cerâmica fraturada [5]. A seqüência dos eventos pode ser visualizada na Figura 2.



**Figura 2.** Fotografia em alta velocidade de impacto balístico em cerâmica [5].

Assim a pesquisa e desenvolvimento de compósitos a base de carbeto de boro está sendo fortemente impulsionado pela indústria de defesa para blindagem balística. Os cerâmicos estruturais mais empregados para este fim são a alumina, os carbetos de boro e de silício. No entanto a baixa densidade aliado com sua extrema dureza faz o carbeto de boro o material promissor para blindagens. Recentemente patentearam-se blindagens pessoais [6] obtidas por sinterização reativa do carbeto de boro (RBB<sub>4</sub>C – Reaction Bonded Boron Carbide) conforme visto na Figura 3.



**Figura 3.** Novas blindagens (placa de colete e piso de aeronave) obtidas através de sinterização reativa [6].

No entanto, o carbeto de boro (B<sub>4</sub>C) é um material estrutural para aplicações específicas, com pequena produção mundial. Até 1990 a produção anual era da ordem de 500-600 toneladas [7]. Ele é empregado em componentes resistentes à abrasão, em barras de controle de reatores nucleares além de blindagens leves. Ele é um sólido covalente de baixa densidade com alto ponto de fusão, de dureza extremamente elevada e uma alta seção de absorção de nêutrons [8]. Desta maneira origina-se um promissor campo de pesquisa e desenvolvimento para os materiais cerâmicos. Entretanto cabe ressaltar que as ligações covalentes prevalecem no carbeto de boro e, conseqüentemente, os mecanismos de transporte de massa eliminadores de poros só se tornam efetivos em elevadas temperaturas próximas a de fusão do material [9]. Isto provoca uma baixa sinterabilidade do carbeto de boro limitando suas aplicações. O processamento tradicional exige prensagem à quente sob atmosfera inerte encarecendo demais o produto. Altas taxas de densificação, acima de 95%, são difíceis de se alcançar sem o auxílio de pressão e normalmente são obtidas através de prensagem à quente e/ou prensagem isostática à quente (Hot Isostatic Press – HIP) em temperaturas elevadas, acima de 2000°C. Mesmo empregando estas técnicas, é necessário o

emprego de pequena quantidade de aditivos para se obter a densificação em temperaturas razoáveis de processamento.

Assim há uma constante busca para ativar a sinterização do  $B_4C$ , promovendo a densificação sem necessidade de processamento sob alta pressão e temperatura. A estratégia principal destas metodologias consiste no emprego de agentes sinterizantes ou aditivos. Diversos tipos foram estudados [10], tais como:  $AlF_3$ ,  $Be_2C$ ,  $TiB_2$ ,  $W_2B_5$ ,  $SiC$ ,  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Si$  e  $C$ , sendo este o aditivo padrão para a densificação industrial do  $B_4C$ . Algumas reações químicas foram identificadas através de difração de Raios-X em compósitos a base de  $B_4C$  com percentual de aditivo superior a 10%, em peso, como  $TiC$ ,  $TiO_2$  e  $MoC$  [11]. As fases formadas durante a prensagem a quente tanto podem ser mais macias como mais duras que o  $B_4C$ , por isso, é preferível se trabalhar com pequenas quantidades de aditivo (<1% peso) sem prejuízo da densificação.

Portanto é necessário a correta caracterização e a distribuição das fases presentes oriundas das reações químicas advindas das impurezas e aditivos do  $B_4C$  para compreender a sua influência nas propriedades mecânicas e desenvolver novas gerações de compósitos de  $B_4C$  com propriedades mecânicas otimizadas.

Neste trabalho analisou-se o efeito da moagem de alta energia e do uso de aditivos (2 e 4% peso) a base de carbeto metálicos -  $VC$  e  $Cr_3C_2$  e do aditivo tradicional, o  $C_{AMORFO}$ , na sinterização do carbetto de boro.

## 2 MATERIAS E MÉTODOS

A moagem de alta energia do pó de  $B_4C$  foi realizada em um moinho planetário de bolas – RETSCH Planetary Ball Mill PM 400. O objetivo desta etapa foi reduzir o tamanho médio de partícula inicial de forma a aumentar a reatividade do pó e beneficiar a sinterização do material. Utilizaram-se vasos de aço revestidos com WC, micro esferas de zircônia e álcool como meio de moagem. Após a moagem, a polpa foi lavada e peneirada com álcool, para separar as microesferas e em seguida a solução contendo o pó moído foi seca em estufa. Devido à extrema dureza e abrasividade do  $B_4C$ , o material do meio de moagem se incorporou à mistura e nada foi feito para eliminar esta contaminação, pelo contrário, considerou-a como aditivo de sinterização, tanto a  $ZrO_2$  das microesferas como o WC do revestimento dos vasos.

Após a moagem de alta energia do pó, foram introduzidos os aditivos na mistura, pelos métodos de mistura convencional. Foram preparadas misturas do pó original e do pó moído 2 horas, se adicionando 2 e 4% em peso, de cada aditivo. Em seguida, as amostras foram prensadas à quente, na temperatura de  $1800^\circ C$  e sob 20 MPa de pressão. Após a sinterização, as amostras foram retificadas com rebolo de diamante e polidas em pasta de diamante para se obter uma superfície polida a fim de se obterem os difratogramas.

A análise microestrutural empregou o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV JEOL JSM-6460 LV) com Análise por Dispersão de Energia (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS). Essa análise se prestou a caracterizar os efeitos do processo de moagem de alta energia e da aditivação na sinterização do carbetto de boro. A determinação dos elementos presentes por EDS também facilitou o refinamento das estruturas obtidas pelo método de Rietveld.

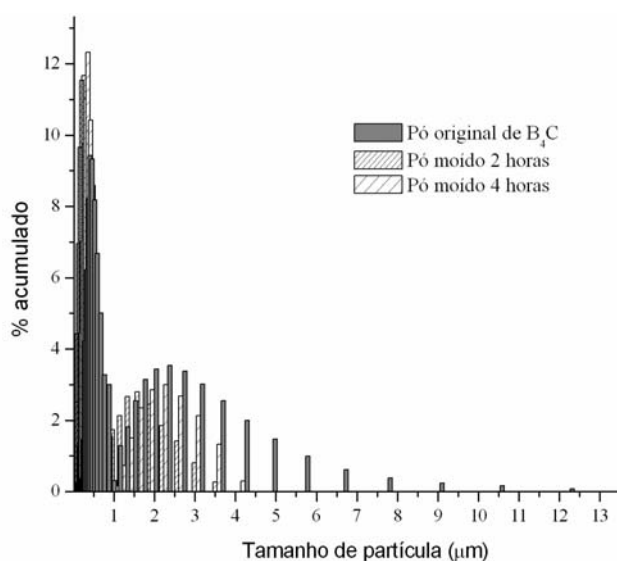
Para se obter a correta caracterização da microestrutura e suas fases presentes nas pastilhas sinterizadas foi necessário polir a superfície das amostras de carbetto de boro até as mesmas ficarem espelhadas num longo e trabalhoso

processo de polimento, por causa da dureza do material. Primeiro embutiu-se as amostras em resina e retificou-se a superfície das amostras com um rebolo de diamante. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante na seqüência de 15 até 1 $\mu$ m. Para identificar e quantificar as fases formadas realizou-se difração de raios-x e aplicou-se o método de Rietveld.

As fases foram identificadas por difração de Raios-X (X'Pert Pan-Analítical PRO) com radiação CuK $\alpha$ , o passo de varredura de 0.05 $^\circ$  e tempo de coleta de 5 segundos. Os dados foram analisados pelo método de Rietveld usando Bruker-AXS TOPAS 2.1, com parâmetros fundamentais [12].

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa do trabalho experimental consistiu em submeter o pó de carbeto de boro original, como recebido, ao processo de moagem de alta energia, conforme descrito acima. A análise da distribuição granulométrica após a moagem está mostrada na Figura 4. Observa-se uma redução das partículas de maior diâmetro (de 4 a 12  $\mu$ m) e aglomeração na faixa nanométrica (abaixo de 0,1  $\mu$ m), mas mantendo o caráter bimodal da distribuição, o que é típico dos processos de moagem [13]. No caso das partículas de maior diâmetro, a redução se dá pela quebra das mesmas, enquanto a supressão da faixa nanométrica é indicativa de aglomeração, a qual pode ter sido causada por efeitos de energia de superfície, união química ou mecânica [14]. O processo que acarretou variação na mudança da distribuição granulométrica não será aprofundado; entretanto, os dados relevantes ao processo de sinterização serão abordados. A análise da distribuição granulométrica requer a seleção de parâmetros que sejam verdadeiramente representativos da própria distribuição. Um parâmetro pouco usado, mas que representou melhor o efeito da moagem na presente distribuição granulométrica foi o do momento volumétrico D(4,3). Este variou de 1,06 para 0,69 e 0,66 conforme o tempo de moagem foi de 2 e 4 horas, respectivamente. Estes números mostrados na Tabela 1 revelam que a eficácia do processo é elevada para 2 horas de moagem, mas doravante a alteração no D(4,3) foi praticamente nula.



**Figura 4.** Histograma da distribuição granulométrica do pó de carbeto de boro original e submetido à moagem de alta energia por 2 e 4 horas.

**Tabela 1.** Indicadores da Distribuição Granulométrica do B<sub>4</sub>C (μm) – Analisador de partículas a LASER (Malvern Mastersizer®).

Tempo	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>	d <sub>100</sub>	D(3,2)	D(4,3)
Original	0.20	0.42	2.89	12.21	0.39	1.06
2h	0.20	0.36	1.71	3.60	0.36	0.69
4h	0.20	0.37	1.89	3.60	0.36	0.66

Os dados do BET para as diferentes condições de moagem estão mostrados na Tabela 2, onde se observa um aumento de quase 100% da área superficial para 2 horas de moagem, enquanto que para 4 horas de moagem o valor foi igual ao de 2 horas. A combinação dos dados de BET com o de D(4,3) mostram que a sinterização de partículas com tempo de moagem superiores a 2 horas não se faz necessário, visto que a reatividade dos dois pós deve ser praticamente idêntica pois os dois parâmetros são praticamente iguais.

**Tabela 2.** BET do pó moído

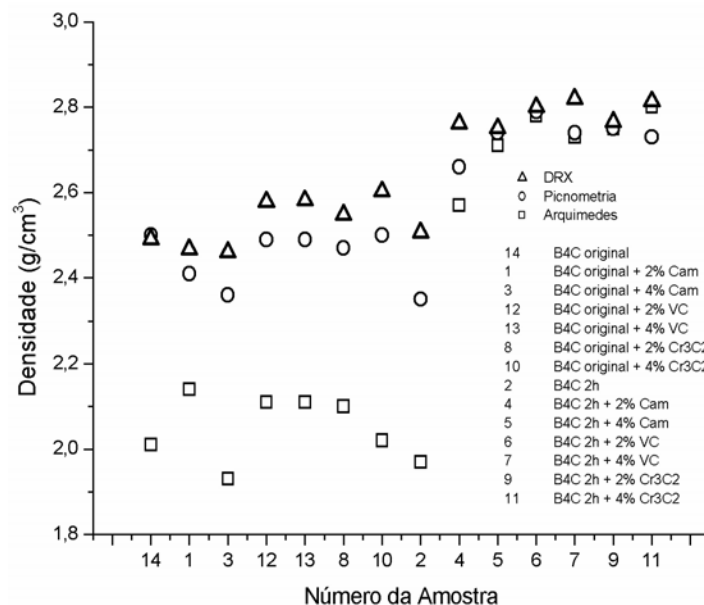
Pó	Área Superficial
B <sub>4</sub> C original	5.16 m <sup>2</sup> /g
B <sub>4</sub> C moído 2 horas	9.72 m <sup>2</sup> /g.
B <sub>4</sub> C moído 4 horas	9.92 m <sup>2</sup> /g.

Os dois pós, o original e o moído 2 horas, foram submetidos ao mesmo processo de prensagem a quente (Temperatura = 1800°C; pressão = 20 MPa e atmosfera de argônio) com os diferentes aditivos em quantidades diferentes (2 e 4%). Logo o produto final, a pastilha sinterizada, poderia apresentar propriedades diferentes em consequência das diferentes composições químicas. Para investigar as possíveis diferenças, foram medidas e calculadas inicialmente as densidades das pastilhas por 3 diferentes métodos (Arquimedes, picnometria a Hélio e difração de raios-x) cujos valores são mostradas sinteticamente na Tabela 3 e na Figura 5.

**Tabela 3.** Densidades das pastilhas (g/cm<sup>3</sup>) obtidas pelos 3 métodos

Amostras	Arquimedes	Picnometria	DRx
B <sub>4</sub> C original	2,01	2,50	2,49
B <sub>4</sub> C original + 2% C <sub>amorfo</sub>	2,14	2,41	2,47
B <sub>4</sub> C original + 4% C <sub>amorfo</sub>	1,93	2,36	2,46
B <sub>4</sub> C original + 2% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,10	2,47	2,55
B <sub>4</sub> C original + 4% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,02	2,50	2,60
B <sub>4</sub> C original + 2% VC	2,11	2,49	2,58
B <sub>4</sub> C original + 4% VC	2,11	2,49	2,58
B <sub>4</sub> C moído 2 horas	1,97	2,35	2,51
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 2% C <sub>amorfo</sub>	2,57	2,66	2,76
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 4% C <sub>amorfo</sub>	2,71	2,74	2,75
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 2% VC	2,78	2,79	2,80
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 4% VC	2,73	2,74	2,82
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 2% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,75	2,75	2,77
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 4% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,80	2,73	2,81

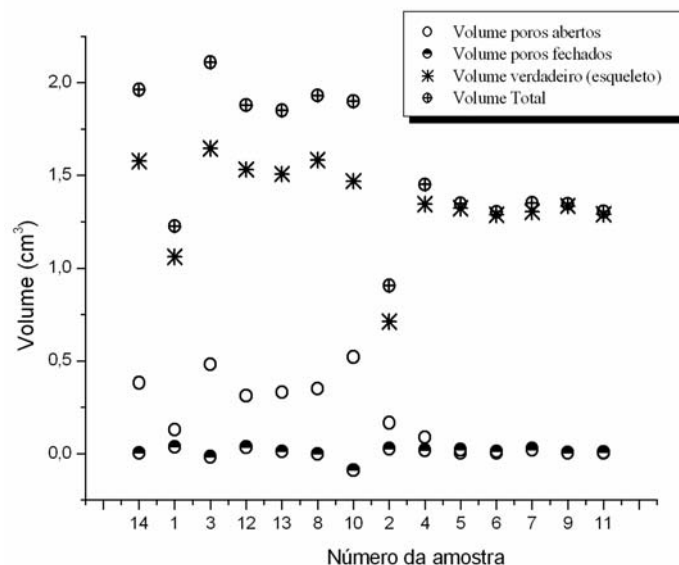
A escolha da medida da densidade para inferir e explicitar possíveis influências das diferentes composições se deve ao fato de que é o método mais simples e confiável para correlacionar as diferentes variáveis do processamento do pó durante a sinterização. Analisando tais resultados, observa-se que os diferentes valores evidenciaram transformações microestruturais em função da moagem do pó, que alterou a composição química do pó de partida e da aditivção. A discussão destes diferentes métodos permitirá determinar qual foi a alteração da microestrutura determinante para se obter os altos índices de densificação.



**Figura 5.** Densidades ( $\text{g/cm}^3$ ) pelos 3 métodos das pastilhas sinterizadas.

Na Figura acima é possível observar a diferença entre os valores, sendo esta consequência do tipo de volume que cada método explicita. Considerando-se que no método de Arquimedes, ao se obter o valor de massa seco, imerso e úmido, infere-se o volume do aglomerado (“bulk”) ou volume aparente. Este é constituído pelo volume de sólido real existente na amostra acrescido dos volumes de poros fechados e abertos. Já na picnometria é obtido o volume do sólido real acrescido do volume de poros fechados. Finalmente na modelagem da microestrutura pelo Método de Rietveld é obtido o volume teórico real, ou cristalográfico, do composto formado em função das fases constituintes.

É interessante observar que as densidades das pastilhas sinterizadas com o pó moído 2 horas convergem para um mesmo valor, enquanto que as fabricadas com o pó original, os 3 valores de densidade são bem distintos. Isto é devido às quantidades diferentes de poros fechados na estrutura. Conforme se observa na Figura 6, o volume de poros abertos praticamente zerou nas amostras moídas e aditivadas. Para se avaliar de um modo global como o material densificou, calcula-se a razão entre a densidade obtida por Arquimedes e a densidade teórica. Desta maneira é possível determinar a densidade relativa alcançada na sinterização, em percentual de densificação. Entretanto como ocorreram reações químicas durante a sinterização do pó moído e aditivado, formando compostos com densidade superior à densidade teórica tabelada do carbeto de boro, foi necessário calcular a densidade relativa pela razão entre a densidade por Arquimedes e a densidade cristalográfica sendo esta considerada como a teórica, esta razão está mostrada no Quadro 5. Assim, evitaram-se distorções no valor de densidade relativa.



**Figura 6.** Volume de poros abertos, de poros fechados, verdadeiro e total das amostras.

**Tabela 5.** Valores de densidade aparente e cristalográfica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e % densidade relativa.

AMOSTRA	Densidade aparente	Densidade cristalográfica	Densidade Relativa (%)
B <sub>4</sub> C original	2,002	2,490	80,40
B <sub>4</sub> C original + 2% C <sub>amorfo</sub>	2,134	2,467	86,50
B <sub>4</sub> C original + 4% C <sub>amorfo</sub>	1,921	2,461	78,07
B <sub>4</sub> C original + 2% VC	2,103	2,578	81,57
B <sub>4</sub> C original + 4% VC	2,104	2,582	81,49
B <sub>4</sub> C original + 2% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,089	2,548	81,98
B <sub>4</sub> C original + 4% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,014	2,603	77,38
B <sub>4</sub> C moído 2 horas	1,967	2,506	78,49
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 2% C <sub>amorfo</sub>	2,560	2,762	92,67
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 4% C <sub>amorfo</sub>	2,700	2,751	98,16
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 2% VC	2,770	2,800	98,91
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 4% VC	2,718	2,820	96,40
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 2% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,742	2,766	99,16
B <sub>4</sub> C moído 2 horas + 4% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,787	2,814	99,05

Em seguida serão discutidos alguns resultados obtidos da caracterização microestrutural das pastilhas sinterizadas com o pó original e aditivadas através da interação do método de Rietveld e MEV/EDS. Esta caracterização permitiu identificar e quantificar as fases constituintes das amostras sinterizadas.

Os difratogramas (linha azul) e suas modelagens (linha vermelha) obtidos pelo método de Rietveld das pastilhas estão mostradas nas Figuras 7 a 10. Os difratogramas das pastilhas moídas e aditivadas mostram que o processo de moagem promoveu a reação de fases finamente dispersas na matriz e precipitados nos contornos de grão, conforme a Figura 11.



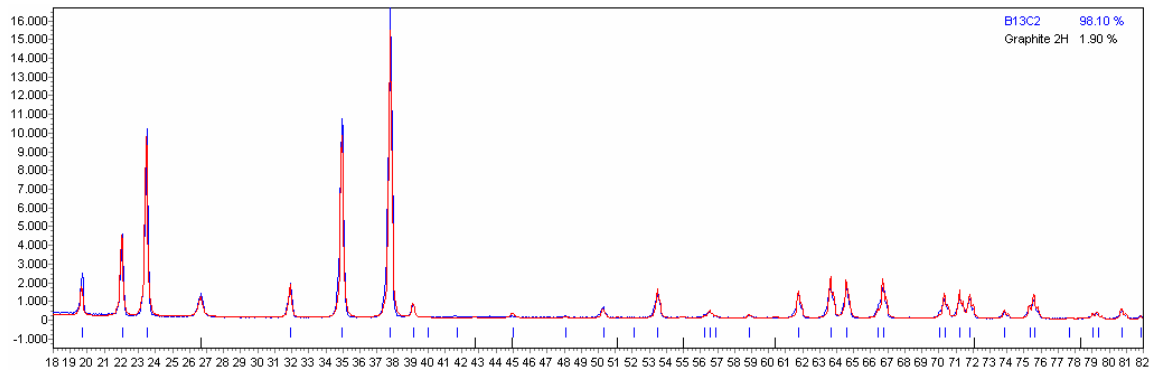


Figura 7. Difratograma (azul) e simulação pelo método de Rietveld (vermelho) da pastilha de B<sub>4</sub>C original

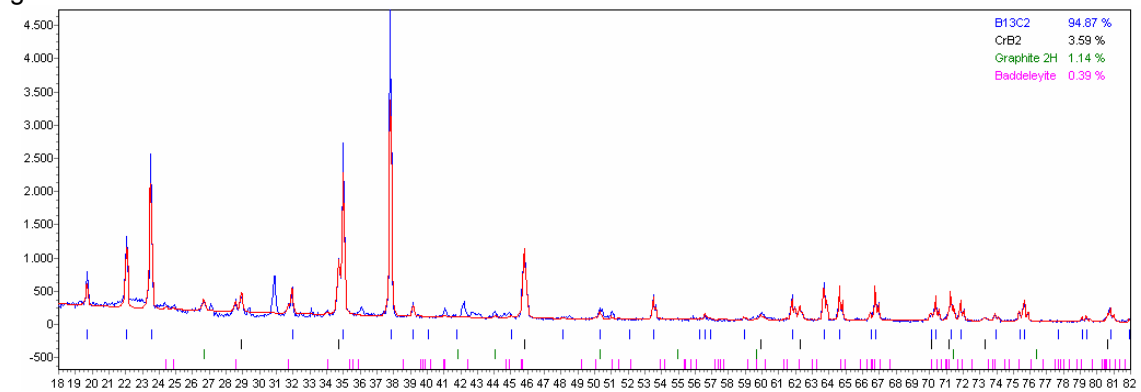


Figura 8. Idem para pastilha de B<sub>4</sub>C com 4% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

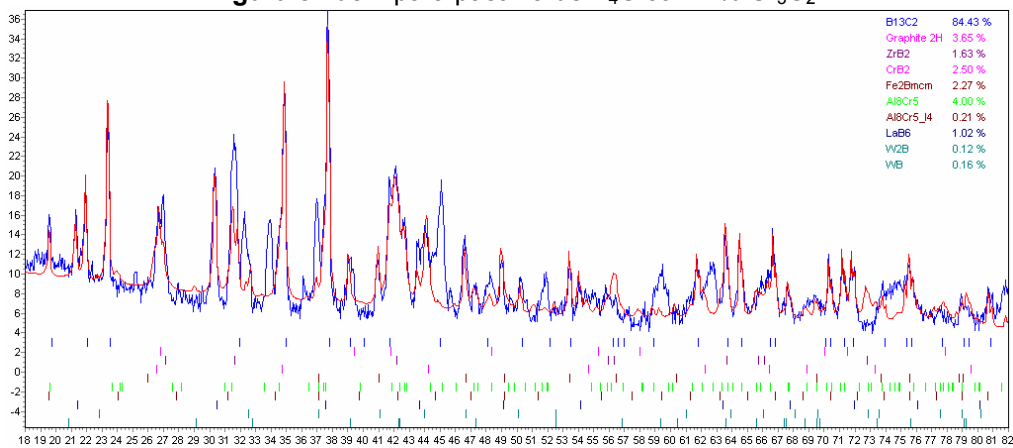


Figura 9. Idem para pastilha de B<sub>4</sub>C moída 2 horas com 4% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

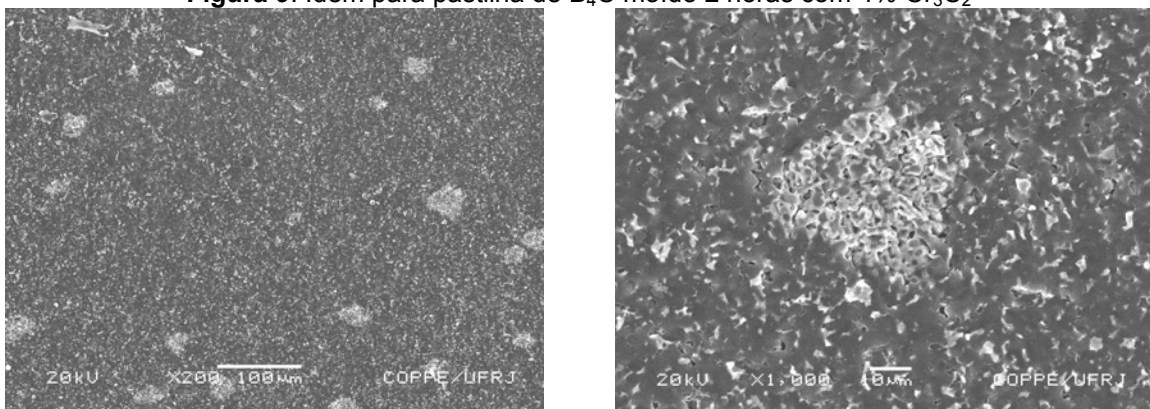


Figura 10. Amostras da pastilha moída 2 horas com 4% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (200x e 1kx)

## 4 CONCLUSÃO

Após esta discussão tendo por pano de fundo a caracterização microestrutural pode-se concluir que houve um efeito sinérgico da moagem da alta energia com os aditivos empregados. Conforme reportado na literatura, é extremamente difícil de se atingir um valor de densidade próxima a teórica. Há consenso na literatura [xx Siegel Speyer 2004] que o início da densificação do B<sub>4</sub>C se dá em 1800°C quando o B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente na superfície da partícula se volatiliza ou se combina com outros elementos.

Portanto o emprego de aditivos e de moagem favoreceu não apenas a eliminação do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da superfície como também as fases formadas limitaram o crescimento de grão [xx Siegl]. Os produtos destas reações formaram fases microconstituintes que se precipitaram na matriz impedindo o crescimento de grão e favorecendo o transporte de massa e conseqüentemente a densificação em baixa temperatura.

O método de Rietveld revelou-se uma excelente ferramenta para identificar e quantificar as fases finamente dispersas na matriz do carbetos de boro, originadas do processo de moagem em moinho planetário, onde carbetos metálicos e C<sub>amorfo</sub> foram empregados como aditivos.

## REFERÊNCIAS

- 1 Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science 46, pp 1 – 184, 2001.
- 2 Grahl, C.L., "Saving Lives with Ceramic Armor" [http://www.ceramicindustry.com/CDA/Archives/63fe89b404ac7010VgnVCM100000f932a8c0\\_\\_\\_\\_\\_](http://www.ceramicindustry.com/CDA/Archives/63fe89b404ac7010VgnVCM100000f932a8c0_____), em 03 de março de 2006.
- 3 Matchen, B. "Applications of Ceramic in Armor Products", Key Engng Mat, vols. 122-124, pp 333-342, 1996.
- 4 Ceradyne Advanced Technical Products, "Complete Protection Solutions for 21<sup>st</sup> Century Warfare", 2004.
- 5 Wilkins, R. "Mechanics of penetration and perforation", Int. J. of Engng Science, Vol. 16, No. 11, pp 793-807, 1978.
- 6 Wolffe, R.A. e Mears, J., "A New Family of Reaction Bonded Ceramics for Armor Applications", PacRim 4, Nov 2001, Maui, Hawaii, Paper No. PAC 6-H-04-2001.
- 7 Lipp, A. "Boron Carbide – Production, Properties, Application", Technische Rundschau, Numbers 14, 28, 33 (1965) e 7 (1966), Elektroschmetzwerk Kempten GmbH, München.
- 8 Thévenot, F., "Boron Carbide – A Comprehensive Review", J of the European Ceramic Society, vol. 6, pp.205-225, 1990.
- 9 Ashby, M.F. Adv Applied Mechanics, vol. 23, pp 117, 1983.
- 10 McCauley, J. et al. "Microstructural Characterization of Commercial Hot-Pressed Boron Carbide Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 88 [7] 1935–1942, 2005.
- 11 Krastic, V.D. e Skorokhod V. Jr., "High Strength–High Toughness B<sub>4</sub>C– TiB<sub>2</sub> Composites," J. Mater. Sci. Lett, 19, 237–9, 2000.
- 12 Cheary, r. W. e Coelho, A., "A fundamental parametrs approach to X-Ray line - profile fitting", J. Appl. Cryst., 25, pp. 109-121, 1992.