



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO E ANÁLISE
MICROESTRUTURAL DE ALUMINA-CARBETO
DE BORO ($Al_2O_3-B_4C$)**

ELIZABETH EUGENIO DE MELLO OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dra. Ana Helena A. Bressiani**

**São Paulo
1995**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE
ALUMINA-CARBETO DE BORO ($Al_2O_3-B_4C$)**

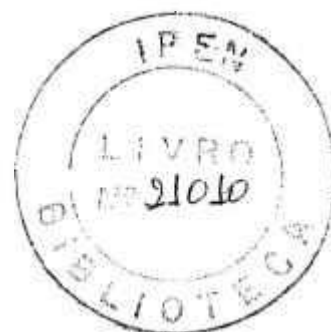
ELIZABETH EUGENIO DE MELLO OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção de
Grau de Mestre na Área de
Concentração em Tecnologia Nuclear

Orientadora:

Dr^a Ana Helena A. Bressiani

São Paulo
1995



A meus pais, Alcides† e
Elza pelo Amor, carinho
e apoio que sempre
demonstraram.

Ao Nunes por seu Amor e
companherismo que nunca
faltaram.

A minhas filhas Juliana
e Ana Carolina pelo
carinho e compreensão
nos dias ausentes.

AGRADECIMENTOS

À Dr^a Ana Helena A. Bressiani pela orientação, amizade e pelo atencioso acompanhamento que muito contribuiu para a minha formação profissional.

A todos os amigos do Departamento de Metalurgia do IPEN pela sincera amizade e valiosa colaboração ao longo da realização desta dissertação.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Universidade de São Paulo pelas análises de difração de raios X.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao Laboratório de Sistemas Integrados da Universidade de São Paulo pela disponibilidade de utilização dos microscópios eletrônicos de varredura.

Aos membros da Banca Examinadora pelas discussões e sugestões que muito contribuíram na realização desta dissertação.

**ESTUDO DE SINTERIZAÇÃO E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE
ALUMINA-CARBETO DE BORO ($Al_2O_3-B_4C$)**

Elizabeth E. de Mello Oliveira

RESUMO

O compósito $Al_2O_3-B_4C$ tem sua principal aplicação na área nuclear, como material absorvedor de nêutrons. Sua função é controlar o excesso de reatividade e uniformizar a distribuição de potência do núcleo durante sua operação. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de adições de B_4C na densificação da alumina. Utilizou-se três pós de B_4C com diferentes faixas granulométricas, pó A ($44-53\mu m$), pó B ($<44\mu m$) e pó C ($1-7\mu m$) em concentrações estudadas foram 1; 2,5 e 6% em peso. As amostras foram sinterizadas em atmosfera de argônio por 1 hora. O gás utilizado foi do tipo comercial cuja concentração de oxigênio e umidade é significativa. As sinterizações foram realizadas de duas formas: 1- utilizou-se forno de resistência de tungstênio e temperaturas de 1700° , 1750° e $1800^\circ C$ sem sistema de tratamento do gás. 2- utilizou-se forno de resistência de grafite no intervalo de temperatura entre 1550° e $1780^\circ C$, com sistema de tratamento do gás. Os valores de densidades mostraram que o efeito do B_4C sobre a densificação da alumina é bastante acentuado pois, pequenas adições de B_4C reduziram substancialmente a densidade relativa. As amostras sinterizadas sob atmosfera de gás tratado resultaram em densidades superiores. A caracterização microestrutural revelou que o crescimento de grãos da alumina é influenciado pelo tamanho das partículas e concentração de B_4C . Amostras sinterizadas em atmosfera sem tratamento do gás apresentaram formação de fase, identificada através de microscopia eletrônica de transmissão como sendo Al_3BO_6 .

**SINTERING AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION
OF Al₂O₃-B₄C COMPOSITE**

Elizabeth E. de Mello Oliveira

ABSTRACT

The Al₂O₃-B₄C composite is important for nuclear application as material of neutron absorber. That composite is able to control the reactor reactivity and it uniformes the power distribution of core during operation. The B₄C is formed by covalent bond which give its high melting point and low diffusivity. However, the B₄C is able to oxidized easily forming a fine film of boron oxide on its surface. The melting point of B₄C is 600°C that helps to form a liquid phase and others new phases during the sintering process. The aim of this work was to investigated the effect of different concentrations of B₄C on the densification of Al₂O₃. Three B₄C powders with different grain size, A (44-53µm), B (<44µm) and C (1-7µm) which varied from 1 to 6% weight were used. The samples were sintered between 1550° and 1780°C for one hour in argon atmosphere. The density results have shown that B₄C effect on the densification of alumina matrix and additions of B₄C decreesed the relative density. The maximum density, 95,5% of theoretical density (td), was reached on the sample with 1% weight of A powder, sintered at 1780°C. The density minimum, 64,6% td, was obtained in the sample with 6% weight of C powder, sintered at 1550°C. Sintering process was carried out in a commercial argon atmosphere under two conditions, regarding the influence of oxygen and humidity, with and without a system of gas treatment during the sintering. The samples sintered with gas have shown higher density and the effect of oxidation of B₄C was reduced. Microstructural characterization has shown that grain growth of alumina matrix is influenced by size particles and concentration of B₄C. Samples sintered without gas presented the formation of another phase, Al₃BO₆, which was identified by transmission electron microscopy.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1- Absorvedor de nêutrons	4
2.2- Boro e seus compostos	7
2.2.1- Ocorrência	7
2.2.2- Configuração eletrônica	8
2.2.3- Processos de obtenção	9
2.2.4- Aplicações	9
2.2.5- Propriedades físicas e químicas	10
2.3- Carbetos de boro	11
2.3.1- Sistema Boro-Carbono	13
2.3.2- Estrutura cristalina	14
2.3.3- Processos de obtenção	16
2.3.3.1- Síntese a partir dos elementos	16
2.3.3.2- Redução magnesiotérmica	16
2.3.3.3- Redução carbotérmica	17
2.3.3.4- Síntese por plasma	18
2.3.4- Sinterização do B ₄ C	19
2.3.5- Oxidação do B ₄ C	20
2.4- Alumina	
2.4.1- Considerações gerais	22
2.4.2- Sinterização	23

2.4.3-	Influência da atmosfera na sinterização de alumina	24
2.4.4-	Influência da adição de segunda fase	25
2.5-	Sistema alumina-carbeto de boro	26
2.6-	Sinterização	
2.6.1-	Considerações gerais	30
2.6.2-	Estágios da sinterização	31
2.6.3-	Força motriz para a sinterização	33
2.6.4-	Crescimento de grão	38
3-	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.1-	Materiais empregados	43
3.2-	Caracterização química	43
3.3-	Caracterização física	45
3.4-	Preparação das composições	47
3.5-	Sinterização	49
3.6-	Métodos de caracterização após sinterização	
3.6.1-	Perda de massa	50
3.6.2-	Densidade hidrostática	51
3.7-	Caracterização microestrutural	
3.7.1-	Difração de raios X	51
3.7.2-	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
3.7.3-	Distribuição de tamanho de grão	52
3.7.4-	Fator de forma	52
3.7.5-	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	54
4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1-	Preparação das composições	55
4.2-	Sinterização sem tratamento do gás	57

4.2.1-	Perda de massa	57
4.2.2-	Densidade	58
4.2.3-	Caracterização microestrutural	
4.2.3.1-	Difração de raios X	59
4.2.3.2-	Microscopia eletrônica de varredura	60
4.2.3.3-	Microscopia eletrônica de transmissão	63
4.3-	Sinterização com tratamento do gás	
4.3.1-	Perda de massa	68
4.3.2-	Densidade	70
4.3.3-	Caracterização microestrutural	
4.3.3.1-	Difração de raios X	73
4.3.3.2-	Microscopia eletrônica de varredura	73
4.3.3.3-	Crescimento de grão	78
5-	CONCLUSÕES	91
6-	REFERÊNCIAS	93

1-INTRODUÇÃO

O compósito alumina-carbeto de boro é utilizado em reatores tipo PWR como veneno queimável. Sua função é controlar a reatividade do material físsil a níveis desejados durante a operação do reator. O boro, na forma de carbeto, é o material absorvedor de nêutrons e a alumina o material de suporte. As pastilhas sinterizadas são empilhadas dentro de tubo metálico.

O boro possui dois isótopos, ^{10}B e ^{11}B e somente o ^{10}B apresenta a propriedade nuclear de absorver nêutrons. A interação neutrônica ^{10}B com nêutrons, produz partícula alfa e ^7Li , que ficam armazenados nos poros da pastilha, minimizando o aumento de pressão dentro do tubo de revestimento. Desta forma, faz-se necessário controlar a microestrutura da pastilha de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ com a finalidade de evitar trincas ou mesmo perda de boro durante sua utilização.

Alguns trabalhos têm sido publicados investigando a combinação dos dois materiais em ampla faixa de composição, aliando suas características e propriedades. Para sinterizar o compósito são sugeridas temperaturas que variam de 1500° a 1700°C , sob atmosfera inerte. Esse intervalo de temperatura é adotado para densificar a alumina pura. Alguns pesquisadores afirmam não haver reação entre alumina e carbeto de boro, mesmo acima de 1800°C . Entretanto, o B_4C apresenta forte tendência à oxidação, com formação de filme de óxido de boro (B_2O_3) na superfície das partículas de B_4C , podendo provocar a formação de fase líquida e novas fases.

Neste trabalho são avaliadas variáveis que influem na densificação e na microestrutura da matriz de alumina. A sinterização é a etapa essencial para a densificação de materiais cerâmicos, devendo-se proporcionar condições

adequadas para que o compactado densifique durante o tratamento térmico. Para que a densificação ocorra há a necessidade da redução da energia livre de superfície, que se dará com a interação entre as partículas. Essa interação é comandada por mecanismos de transporte de matéria, que são: fluxo viscoso; evaporação-condensação; difusão volumétrica e difusão pela superfície. A densificação de um material pode ser afetada de modo significativo por vários fatores, tais como: distribuição de tamanho de partícula, que é um fator decisivo no processo de sinterização, pois a atividade superficial do pó está diretamente relacionado com o tamanho de partícula. Pós de granulometria mais finas tem alta energia de superfície, fazendo com que o início da sinterização se dê a temperaturas relativamente mais baixas. Atmosfera de sinterização, deve ser livre de oxigênio, pois o B₄C requer proteção à oxidação. Para pós mais finos essa tendência é mais acentuada devido a alta área de superfície. Temperatura de sinterização, deve ser abaixo do ponto de fusão dos materiais, mas suficientemente alta para que ocorra a mobilidade atômica e densifique.

A maior parte da literatura sobre o composto Al₂O₃-B₄C são patentes para a fabricação de veneno queimável e algumas investigando suas propriedades mecânicas. Não existe um consenso sobre a quantidade de carbeto de boro mais adequada a ser adicionada para fabricação de veneno queimável, encontra-se desta forma, uma ampla faixa de concentração, desde 0,1 a 25% em peso de carbeto de boro. Quanto ao tamanho de partícula, alguns trabalhos sugerem que o pó de B₄C deva estar na faixa entre 5 e 40 μm , outros sugerem pós mais finos, menores que 7 μm . Para pastilhas de veneno queimável, a norma da ASTM 784/83 comenta que a concentração de ¹⁰B na pastilha deve ser especificada pelo projeto, que estima a faixa admissível de acordo com a variação da composição química do B₄C, densidade da pastilha, composição isotópica de ¹⁰B e dimensões da pastilha.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência na densificação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ das variáveis: concentração e tamanho de partículas de B_4C e temperatura de sinterização. São avaliados os efeitos desses parâmetros sobre a microestrutura final utilizando microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

2- REVISÃO DA LITERATURA

2.1- ABSORVEDOR DE NÊUTRONS

Em reatores tipo PWR (Pressurized Water Reactor) pode ser incorporado em seu núcleo um conjunto de varetas denominado veneno queimável, cuja principal função é controlar a reatividade do reator, bem como uniformizar a distribuição de potência no núcleo durante sua operação^[1-6].

O uso de veneno queimável contribui significativamente para o desempenho do reator sob três aspectos:

1- Pode-se aumentar a carga de combustível no reator, prolongando o ciclo de operação do mesmo;

2- O veneno queimável pode ser introduzido em quantidades suficientes para diminuir a reatividade inicial para valores próximos dos valores finais da vida útil do núcleo, podendo desta forma diminuir o uso de barras de controle, uma vez que as mesmas são retiradas do núcleo durante a operação do reator; e

3- O veneno queimável pode ser distribuído em pontos estratégicos no núcleo, promovendo uma distribuição mais uniforme da potência.

O veneno queimável pode se apresentar sob duas formas:

Homogêneo - quando o absorvedor de nêutrons é usado separado do conjunto de elemento combustível. Esse tipo de veneno é utilizado em reatores PWR.

Heterogêneo - quando o absorvedor de nêutrons é disposto estrategicamente junto ao combustível. Esse tipo de veneno é utilizado em reatores do tipo BWR (Boiling Water Reactor).

Um material absorvedor de nêutrons é caracterizado primeiramente por sua seção de choque para captura de nêutrons, que deve ser superior a 100 barns, e seus produtos de fissão devem apresentar seção de choque desprezível. Além da seção de choque, devem ser consideradas outras propriedades, tais como: resistência à corrosão, desempenho sob irradiação e compatibilidade com os materiais encamisante e refrigerante.

A seguir é apresentada uma série de materiais compósitos empregados como veneno queimável.

Boro - Zircônio (dispersão)

Boro - Aço inox (liga)

Boro - Zircaloy - 2 (liga)

Carbeto de boro (B_4C)

* Carbeto de boro - Zircônio (dispersão)

* Carbeto de boro - Alumínio (dispersão)

* Carbeto de boro - Alumina (dispersão)

Silicato de boro (forma vítrea)

Zircônio - Disprósio (liga)

Disprósio - Alumina (dispersão)

Óxido de urânio - Óxido de gadolínio (dispersão)

Óxido de urânio - Disprósio (dispersão)

Obs: Zircaloy-2 é uma liga de zircônio com ferro, cromo, níquel e estanho.

Na engenharia nuclear o boro é empregado em sistemas de controle, como em barras de controle, veneno queimável e como material de blindagem. As barras de controle têm como principais funções propiciar o início e a parada total do reator, compensar as variações de reatividade devido ao consumo do combustível e ajustar o nível de potência durante a operação do reator. Como material de blindagem, o boro tem a função de proteção que inclui a absorção de nêutrons térmicos e atenuação dos nêutrons rápidos^[1-4,7,8].

O boro apresenta dois isótopos, ^{10}B e ^{11}B , mas somente o isótopo ^{10}B tem aplicação na área nuclear, apresenta seção de choque de 3960 barns e seus produtos de transmutação da reação com nêutrons térmicos não são radioativos. O boro natural apresenta composição de 19,9 %at de ^{10}B e 80,1 %at de ^{11}B . O isótopo de massa 11 apresenta seção de choque de 0,05 barns.

A interação neutrônica ocorre segundo a reação: $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$, resultando na formação da partícula alfa e lítio. Em fluxos neutrônicos de alta energia, a captura pode ocorrer pela reação: $^{10}\text{B} (n, 2\alpha) ^3\text{T}$, formando trítio^[9].

Na Figura abaixo é apresentado o esquema de montagem de uma vareta de veneno queimável utilizando pastilhas de alumina-carbeto de boro^[10].

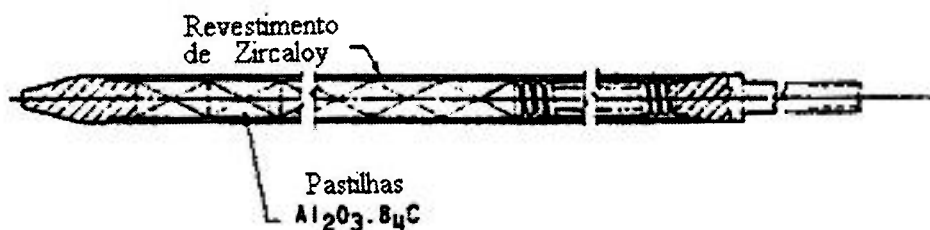


Figura 1- Montagem de uma vareta de veneno queimável^[10].

2.2- BORO E SEUS COMPOSTOS

2.2.1- Ocorrência

Os minérios de boro encontram-se sob a forma de boratos de cálcio, sódio e magnésio e como ácido bórico. A maior reserva de minérios de boro está localizada nos Estados Unidos (Califórnia). Na Tabela 7, abaixo, são apresentados os principais minérios de boro.

Tabela 1 - Principais minérios de boro^[8,11].

NOME	FÓRMULA	OCORRÊNCIA
Bórax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Califórnia, América do Sul, Tibet
Kernita	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Califórnia, Argentina
Colemanita	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Califórnia
Ulexita	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Califórnia, América do Sul
Boracita	$\text{Mg}_5\text{B}_{14}\text{O}_{16} \cdot \text{MgCl}_2$	Alemanha
Sassolita	H_3BO_3	Califórnia, Itália
Priceíta	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Ásia Menor, Oregon

2.2.2- Configuração eletrônica

O boro é um elemento muito especial com poucos traços em comum com os demais elementos do grupo IIIa, é classificado como um semimetal enquanto que os outros elementos apresentam propriedades tipicamente metálicas. O caráter especial do boro provém principalmente do pequeno tamanho de seu átomo (0,98Å). Seu alto potencial de ionização, 8,30eV, não permite a perda de elétrons facilmente, ao contrário dos demais elementos grupo. A configuração eletrônica do boro é $1s^2 2s^2 2p^1$ e segura tão fortemente seus 3 elétrons de valência, que seus compostos são formados apenas por ligações covalentes.

O boro apresenta polimorfismo estrutural como forma de compensar os poucos elétrons disponíveis nos orbitais eletrônicos^[8,12-14]. Na Tabela 2, são apresentadas as diferentes formas alotrópicas do boro.

Tabela 2- Formas alotrópicas do boro elementar e parâmetros da célula unitária^[8]

FORMA ALOTRÓPICA	a_0 (Å)	c_0 (Å)	α	ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA
α - romboédrica	5,057	-	58,06°	12
hexagonal	4,908	12,567	-	36
β - romboédrica	10,145	-	65,28°	105
hexagonal	10,96	23,78	-	324
α - tetragonal I	8,75	5,06	-	50
tetragonal II	8,57	8,13	-	~ 78
tetragonal III	10,12	14,14	-	~ 192
hexagonal	8,932	9,8	-	~ 90

2.2.3- Processos de obtenção

O boro elementar é bastante difícil de ser obtido pois é altamente reativo e necessita de elevadas temperaturas para sua redução, além de propiciar a formação de compostos de boro com alta estabilidade e difíceis de serem separados do boro elementar. Foram desenvolvidos vários métodos para a produção do boro elementar a partir de seus compostos, como eletrólise de sais fundidos, decomposição térmica de compostos de boro, redução por metais e redução dos compostos voláteis de boro por hidrogênio. O método mais efetivo para a obtenção do boro de alta pureza é a redução do tribrometo de boro (BBr_3) por hidrogênio^[9,15].

2.2.4- Aplicações

O alto ponto de fusão e sua alta dureza são propriedades importantes que permitem que o boro seja utilizado no setor metalúrgico como agente redutor para a obtenção de metais como cobre, estanho, chumbo, ferro e cobalto a partir das reações com os respectivos óxidos.

O boro é empregado em polímeros para promover resistência ao calor, como catalisador e também na produção de combustível para foguetes espaciais, no qual compostos de boro e hidrogênio (boranos), queimam produzindo mais energia que os hidrocarbonetos^[9,15].

2.2.5- Propriedades físicas e químicas

Na tabela abaixo são apresentadas as principais propriedades físicas do boro elementar.

Tabela 3- Propriedades físicas do boro elementar^[16].

PROPRIEDADES	VALOR
Densidade (g/cm ³)	
amorfo	2,35
cristalino	2,48
Ponto de fusão (°C)	2000-2300
Entalpia de transição (Kcal/mol)	
ΔH amorfo → cristalino	1,2
Entropia (cal/ °C mol)	
amorfo	1,564
cristalino	1,403
Dureza (escala Mohs)	11

É importante mencionar que os valores de algumas propriedades são prejudicados por impurezas associadas ao processo de obtenção e pelo polimorfismo desse elemento. O boro é muito reativo na presença de oxigênio a altas temperaturas, resultando na formação de óxido de boro (B₂O₃) que é um óxido ácido, dissolve-se em água para formar o ácido bórico (H₃BO₃), ácido fraco. O ponto de fusão do óxido de boro é de aproximadamente 600°C. De modo semelhante o boro reage com nitrogênio ou amônia para formar o nitreto de boro hexagonal (BN) na faixa de 800° a 1500°C. O BN de estrutura cúbica pode ser sintetizado a partir da forma hexagonal em altas temperaturas e pressões^[8,17,18].

O nitreto de boro (BN) tem sido aplicado como lubrificante a altas temperaturas, cadinhos para processamento de metais puros e como material isolante na indústria eletro-eletrônica devido sua excelente resistividade elétrica associada a uma alta condutividade térmica. O BN apresenta ponto de fusão elevado, 3000°C[8,19,20].

À temperatura ambiente o boro é pouco reativo, reagindo apenas com agentes oxidantes mais poderosos como ácido nítrico concentrado. O boro reage com vários metais formando os respectivos boretos, como por exemplo alumínio fundido formando o AlB_{12} . A fusão do boro é obtida na presença de carbonato de sódio ou pela mistura de carbonato de sódio e nitrato de potássio entre 850° e 900°C[8,11,15,16].

2.3- CARBETO DE BORO

Dentre os compostos de boro, o carbeto de boro (B_4C) tem se destacado na engenharia nuclear sendo empregado como absorvedor de nêutrons, apresentando seção de choque de 600 barns[1-6].

Em outros segmentos, corpos densos de B_4C são empregados em ferramentas de corte, blindagem contra projéteis e componentes resistentes à abrasão, como por exemplo: bocal para jato de areia e bocal para jato de água em elevada pressão, e material abrasivo quando empregado na forma de pó[21].

O carbeto de boro pertence ao grupo de materiais não metálicos, apresenta alta dureza e ponto de fusão elevado devido a fortes ligações químicas covalentes entre os átomos de boro e carbono. O B_4C é o terceiro melhor material em dureza e resistência à abrasão, só perdendo para o diamante e o nitreto de boro cúbico[21-22], é portanto mais abrasivo que materiais como carbeto de silício (SiC) e todos os carbetos de metais de transição pertencentes ao grupo IV e V da tabela periódica[22].

Na Tabela abaixo são apresentadas as principais propriedades físicas do carbeto de boro.

Tabela 4- Propriedades físicas do carbeto de boro[21].

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALOR
Densidade	g/cm ³	2,51
Ponto de fusão	°C	2450
Dureza	HK	3000
Microdureza	GPa	36,6±6
Resistência à compressão	MPa	2800
Resistência à flexão (1250 °C, Ar. 4 pt.)	MPa	400
Módulo de Young (20 °C)	GPa	450
Tenacidade à fratura (K _{IC} , SENB)	MPa m ^{1/2}	3,0
Resistividade elétrica	Ω m	10 - 10 ³
Coefficiente de expansão térmica linear (20 - 500 °C)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	4,6
Condutividade térmica (20 °C)	Wm ⁻¹ K ⁻¹	35
Temperatura máx. de aplicação ao ar	°C	500

O B₄C ainda não é aplicado amplamente devido às dificuldades em obter produtos densos utilizando métodos de prensagem convencionais com subsequente sinterização. Como mencionado, as fortes ligações interatômicas covalentes entre boro e carbono dificultam o processo de densificação sendo necessário temperatura de sinterização próxima à temperatura de fusão. Um método muito aplicado para facilitar a sinterização do B₄C é diminuir o tamanho de partícula inicial do pó, aumentando sua área de superfície específica, tornando-o mais ativo. O estado ativado das finas partículas de carbeto de boro é provocado pelos defeitos estruturais e pelas clivagens preferenciais ao longo de certos planos cristalográficos[22].

2.3.1- Sistema boro - carbono

O primeiro diagrama de equilíbrio do sistema B-C foi publicado por MEERSON e SAMSONOV[23] em 1958, mas novas versões têm sido estabelecidas por outros autores[24,25]. O sistema B-C proposto por ELLIOT[24], consiste de solução sólida de B_4C baseado exclusivamente na composição estequiométrica ($B_{12}C_3$) contendo 20 %at. de carbono. BEAUVY[26] determinou que os limites estequiométricos da fase rica em carbono difere dos diagramas publicados anteriormente e que o boro não dissolve mais que 21,6 %at. de carbono à temperatura ambiente.

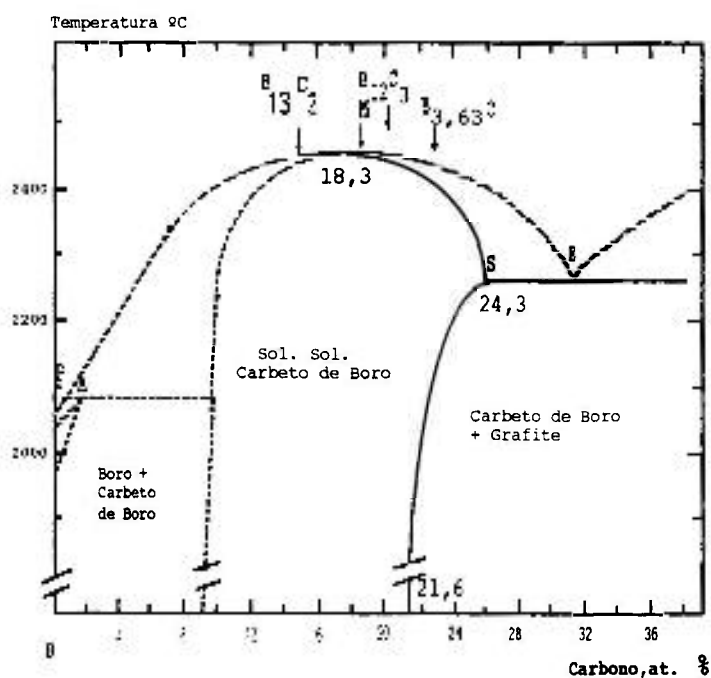


Figura 2 - Diagrama de fases do sistema B-C[26].

O diagrama da Figura 2 revela a existência da fase B_4C com a composição variando entre 9 e 24,3 %at. BEAUVY não detectou o eutético **E** em amostras de carbeto de boro com teor de carbono menor que 24,3 %at pois, o $B_{3,63}C$ (composição a temperatura ambiente) dissolve pelo menos 24,3 %at de carbono a altas temperaturas. O carbono livre nas soluções sólidas de B_4C contendo mais de 21,6 %at de carbono é o resultado da transformação que ocorre durante o resfriamento após sua síntese. O B_4C funde congruentemente a temperatura de 2450 °C com um teor de 18,3 %at de carbono ($B_{4,45}C$). BEAUVY também relata que um dos principais problemas na determinação da estequiometria do B_4C é a dificuldade em medir com precisão o teor de carbono livre.

Na sinterização de carbeto de boro não estequiométrico é considerado o número de vacâncias da rede que cresce, aumentando a difusividade do boro e do carbono, associado com a possibilidade de difusão através das vacâncias. Isso resulta em distorção da rede, redução da energia de ligação com ativação do processo difusivo de transferência de massa durante a sinterização. Alterações na composição implicam em um certo grau de deteriorização de algumas propriedades do carbeto de boro^[22].

2.3.2- Estrutura cristalina do B_4C

O carbeto de boro cristaliza-se normalmente no sistema romboédrico e seus parâmetros de rede têm sido determinados pela técnica de difração de raios X, sendo: $a = 5,175 \text{ \AA}$ e $\alpha = 65^\circ 74'$. Esses valores apresentam pequenos desvios, pois dependem da concentração de carbono. O carbeto de boro pode também ser indexado no sistema hexagonal com base na célula romboédrica, obtendo-se os valores da célula unitária: $a = 5,617 \text{ \AA}$ e $c = 12,099 \text{ \AA}$ ^[27-31].

A célula unitária do carbeto de boro possui 15 átomos, sendo 12 átomos de boro agrupados na forma de icosaedros (B_{12})

conectados por uma cadeia linear central de 3 átomos de carbono (C_3).

A cadeia central C - B - C tem sido confirmada por medidas de ressonância magnética nuclear e por infra vermelho, desta forma tem sido proposta a fórmula $B_{13}C_2$, entretanto, a substituição do átomo central de carbono por boro em solução sólida através de difusão ocorre na faixa de composições entre $B_{12}C_3$ e $B_{13}C_2$ ou seja, de B_4C a $B_{6,5}C$. Investigações sobre a estrutura do carbeto de boro mostram que a substituição ocorre em temperaturas acima de $2200^\circ C$ [27-31].

O carbeto de boro pode ser representado por uma faixa de composição mantendo a mesma estrutura cristalina romboédrica básica, abaixo é apresentada a célula unitária do carbeto de boro.

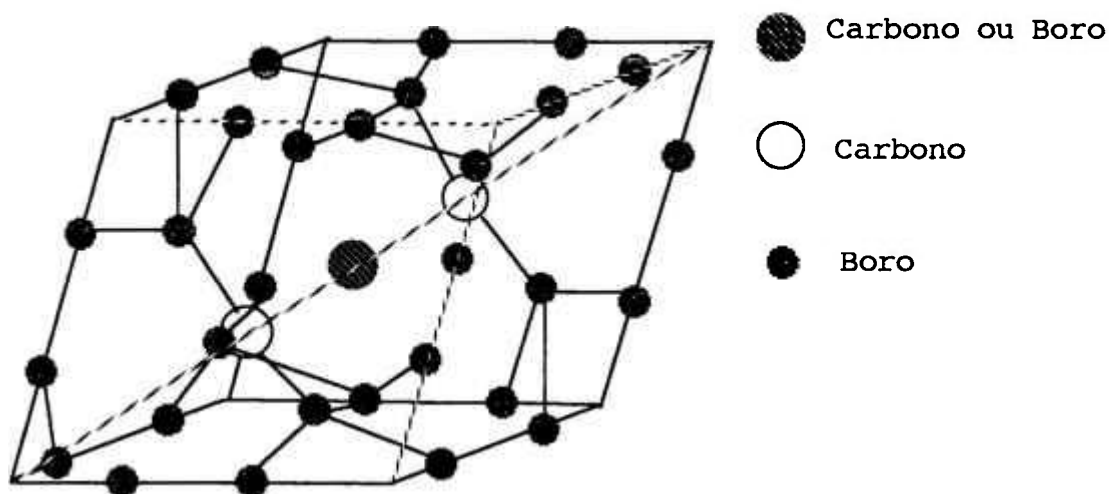


Figura 3 - Célula unitária do carbeto de boro[32].

2.3.3- Processos de obtenção do carbeto de boro

O carbeto de boro pode ser sintetizado por quatro métodos, a saber:

- Síntese a partir dos elementos
- Redução magnesiotérmica
- Redução carbotérmica
- Síntese por plasma

2.3.3.1- Síntese a partir dos elementos

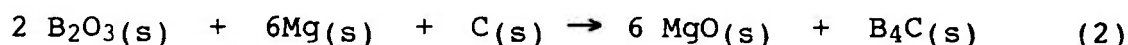
O carbeto de boro pode ser sintetizado pelo aquecimento da mistura de boro elementar e carbono em temperaturas acima de 1600°C segundo a reação^[17,19]:



Pequisadores realizaram o processo em baixa pressão, obtendo carbeto de boro puro com composição bem definida e estabeleceram a faixa de temperatura entre 1900° e 2000°C ótima para obtenção de carbeto de boro estequiométrico^[34].

2.3.3.2- Redução magnesiotérmica

Outra rota para o obtenção do B_4C é a redução magnesiotérmica, onde óxido de boro é reduzido pelo magnésio em presença de carbono segundo a reação^[33]:



O produto é então submetido a lixiviação com ácido para dissolver o MgO e separar o B_4C .

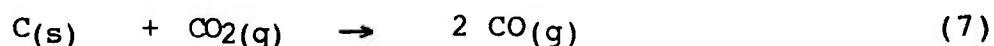
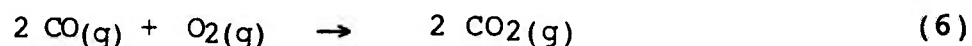
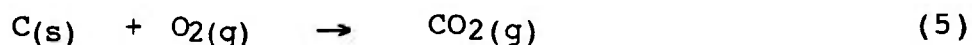
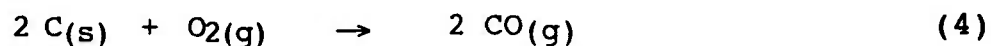
2.3.3.3- Redução carbotérmica

O processo de redução carbotérmica é o mais utilizado para obtenção do carbeto de boro, através da reação^[33,35]:

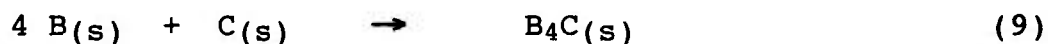


A mistura de óxido de boro e carbono é aquecida acima de 1500°C formando B₄C e monóxido de carbono (CO) havendo perda do boro por volatilização. GLASSON e JONES^[34], calcularam a temperatura de 1572,52°C para a reação (3), considerando ΔG = zero.

STRASSER e YARIO^[1] utilizaram para a redução carbotérmica do B₂O₃ temperaturas entre 2150° e 2500°C e concluíram que o B₄C obtido a 2150°C é mais homogêneo, com pequeno tamanho de partícula, enquanto que o B₄C sintetizado a 2500°C tende a apresentar heterogeneidades de grafite e boro. Durante a reação o monóxido de carbono é produzido através da interação entre o carbono e o oxigênio e pode ser representado pela combinação das seguintes reações:



O monóxido de carbono tem uma função muito importante nesse processo, pois é o agente redutor, isto é, a geração constante do CO permite a redução do óxido de boro e a reação (3) ocorrerá devido a combinação das reações abaixo para a formação de carbeto de boro^[35].

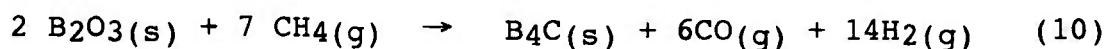


2.3.3.4- Síntese por plasma

O carbeto de boro tem sido obtido recentemente através de síntese por plasma no qual se produz material puro e com tamanho de partícula submicrométrica^[36].

Os precursores nessa síntese são os pós de óxido de boro ou ácido bórico (H_3BO_3) e metano (CH_4). Utiliza-se um reator de plasma e uma mistura de argônio e hélio como gás plasma, sob uma tensão de 30KV, como gás de arraste tem-se argônio e metano. O calor concentrado dentro do reator de plasma vaporiza completamente os sólidos precursores, formando o B_4C como resultado da reação na fase gasosa.

Pelo resfriamento rápido obtém-se pó com pequeno tamanho de partícula. Baseado em considerações teóricas e resultados experimentais, foram propostos mecanismos da reação para a formação do B_4C , utilizando-se $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ e $\text{CH}_4(\text{g})$ como reagentes, de modo geral pode ser escrito como:



A reação real pode ter vários estágios intermediários, pois quando o B_2O_3 é exposto a altas temperaturas, ele se dissocia em diferentes espécies tais como, B, BO, BO_2 , O_2 e B_2O_2 , todos na fase gasosa. Na presença de H_2 , compostos como BH e BHO, também gasosos, podem ser formados.

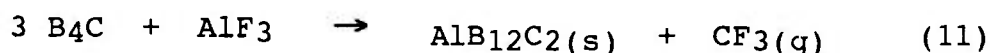
Como resultado, através da síntese por plasma a porcentagem de conversão dos reagentes para B_4C é de aproximadamente 90% e o tamanho de partícula se situa entre 0,2 e 0,4 μm .

2.3.4- Sinterização do carbeto de boro

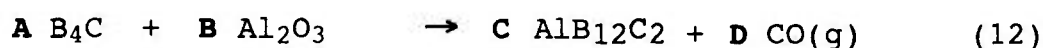
Para produzir peças de B_4C com densidade superior a 90% da densidade teórica, tem sido empregada a técnica de prensagem a quente. Essa técnica permite a conformação de peças de formatos simples.

Corpos densos de B_4C tem sido obtidos por métodos alternativos como a utilização de aditivos que facilitam a sua densificação. KUZENKOVA^[22] conseguiu densidades de aproximadamente 95% dt utilizando B_4C com área de superfície de $3,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e sinterização a 2250°C , temperatura próxima ao seu ponto de fusão (2450°C).

STIBBS^[37] estudou a adição de 5 a 10% em peso de alumínio, magnésio ou boreto de titânio, atingindo densidades até 99% dt em temperaturas entre 2150 e 2250°C . PROCHASKA^[38] utilizou 1% de carbeto de berílio e obteve 94%dt em temperatura de sinterização de 2200°C . LANGE e MUNIR^[39] estudaram a adição 10% de AlF_3 como auxiliar de sinterização do B_4C , observaram ainda a formação da fase $AlB_{12}C_2$ através da reação:



LANGE e MUNIR sugeriram que a fase formada promoveu a densificação do B_4C . LEE^[40] adicionou alumina ao B_4C , atingindo densidade máxima de 96% dt para composição contendo 3% em peso de Al_2O_3 , sinterizada a 2150°C . A densificação do B_4C foi atribuída a adição de Al_2O_3 , que promoveu a formação de fase líquida. A reação entre B_4C e Al_2O_3 apresentou a formação de uma fase, segundo a reação:



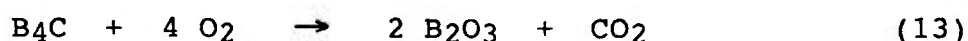
onde A, B, C e D serão constantes, se o B_4C utilizado for estequiométrico.

A melhor densificação de B₄C foi obtida por SCHWETZ e GRELLNER^[41], que utilizaram carbono como aditivo, obtendo 98% dt, sinterização a 2150°C, partindo de pó com área de superfície específica de 22 m²/g. SUZUKI^[42] também observou o efeito positivo do carbono e atribuiu o efeito à formação de fase líquida para a composição eutética B₄C-30% carbono. HENNEY e JONES^[43] realizaram estudo similar e atribuíram o aumento na densificação ao efeito inibidor do carbono no crescimento de grãos do B₄C.

MELO^[44] estudou a densificação do B₄C utilizando como aditivos, carbono, óxido de boro, alumina, níquel e titânio em várias combinações. Obteve densidade de 98% dt utilizando os aditivos carbono, óxido de boro + alumina, em amostras prensadas a quente a 1800°C/60min/30MPa e 1850°C/30min/20MPa. Melo detectou a formação da fase Al₁₈B₄O₃₃ em amostra sinterizada a 1800°C/60min/20MPa.

2.3.5- Oxidação do carbeto de boro

É conhecido que o carbeto de boro oxida facilmente a temperatura ao redor de 600°C com formação de óxido de boro (B₂O₃) e CO₂^[45-51], conforme a reação:



Como resultado da reação B₂O₃ líquido é formado, cujo ponto de fusão é de aproximadamente 600°C.

O carbeto de boro apresenta normalmente uma camada de óxido de boro na superfície das partículas, que é uma impureza intrínseca do carbeto de boro que tem origem em sua síntese.

LAWRENCE e MERCURI^[45] estudaram a oxidação de pós de B_4C na faixa de temperatura entre 200° e $750^\circ C$ em atmosferas de vapor de água/ar; ar seco e argônio/vapor de água. Observaram que sob atmosfera de argônio/vapor de água e ar/vapor de água até $600^\circ C$ ocorre perda linear de massa devido a eliminação da fase gasosa. Sob atmosfera de ar seco houve ganho linear de peso com o tempo, na faixa de temperatura estudada e somente 10% do B_4C reagiu. Até $450^\circ C$ o ganho de peso foi de 0,2% em 100 horas. Acima de $450^\circ C$ ocorreu desvio da linearidade, devido a mudança na área de superfície específica do material.

O mecanismo de oxidação do carbetto de boro prensado a quente foi estudado por GOGOTSI^[50]. Observou que a oxidação é o produto de dois processos, sendo que na primeira etapa o material apresenta um ganho de massa até $1100^\circ C$, devido a oxidação do B_4C com formação de um filme de óxido de boro, numa segunda etapa acima de $1200^\circ C$, notou perda de massa devido a evaporação do óxido de boro e foi demonstrado que a oxidação ao ar mesmo a $1200^\circ C$ reduz a resistência mecânica do material.

A oxidação ao ar de partículas finas de B_4C pode se iniciar em temperaturas abaixo de $600^\circ C$, tornando-se notável entre 800° e $1000^\circ C$. A oxidação acima de $1000^\circ C$ ocorre em partículas maiores ou corpos compactados.

É interessante comentar que MCKEE^[51] pesquisou diferentes inibidores de oxidação para carbono e observou que além dos halogênios, os melhores compostos foram o óxido fosforoso e óxido de boro, que bloqueiam sítios ativos na superfície do grafite e que a fina camada de óxido de boro previne novos ataques pelo oxigênio.

2.4- ALUMINA

2.4.1- Considerações Gerais

O óxido de alumínio, Al_2O_3 , ou alumina, tem tido uma atenção especial devida sua ampla variedade de aplicações em diversos segmentos industriais. A primeira notícia do uso comercial data de 1907, com uma patente que descreve a produção de um material cerâmico de alta alumina^[52]. O início de uso em grande escala entretanto, só ocorreu no final dos anos 20 e início dos anos 30^[52].

O óxido de alumínio, ocorre em pequena proporção na natureza como componente de muitas rochas e minerais e também como hidróxido. A alumina é principalmente obtida pelo processo conhecido como Bayer^[53]. Através desse processo pode ser produzida alumina com pureza superior a 99,5%. As bauxitas gibbsíticas são os minérios mais comuns para a produção de alumina e alumínio no Brasil, são rochas lateríticas constituídas por um ou mais hidróxidos de alumínio. A alumina apresenta dureza 9 na escala mohs, densidade de $3,98g/cm^3$ e ponto de fusão $2040^\circ C$.

A alumina vem sendo constantemente estudada com o objetivo de aprimorar as técnicas de purificação, ou melhor, suas propriedades mecânicas. Para melhorar sua resistência mecânica tem sido estudada a introdução de partículas de segunda fase (inclusões) de outros materiais, como carbetos de silício (SiC) e carbetos de boro (B_4C), na forma de partículas isoladas ou whiskers.

A alumina tem várias aplicações, na indústria química, por exemplo, é empregada como catalisador, age como suporte de molibdênio e crômio em reações de desidratação, de platina na produção de gasolina de alta octanagem, de desidratação para produzir enxofre a partir dos gases sulfurosos e de óxido de vanádio e prata em reações de oxidação. A alumina com alto grau de pureza é empregada em reações de isomerização, alquilação e polimerização^[53].

No setor mecânico, a alta estabilidade química e física da alumina a torna muito atrativa na aplicação para fins estruturais, como ferramentas de corte, selos mecânicos, componentes automotivos e guia-fios na indústria têxtil^[53].

No setor eletrônico, a alumina é utilizada como substrato para circuitos integrados. A alumina ultra-pura sinterizada em condições específicas de temperatura e atmosfera tem alta transmitância, podendo ser usada como bulbo de lâmpadas de vapor de sódio sob alta pressão (lâmpadas HPS). Na medicina, sua maior aplicação está na confecção de próteses, pinos e implantes dentários^[52].

Na área nuclear, a alumina tem sido empregada como isolante térmico em varetas de elemento combustível e como matriz de veneno queimável, devido a sua alta resistência aos efeitos da irradiação.

Uma limitação na utilização da alumina é seu caráter higroscópico, adsorvendo rapidamente umidade, apresentando um ganho de massa de aproximadamente 100 ppm em 60 segundos, quando exposta ao ar. Na área nuclear, um efeito indesejado causado por este fator está relacionado com o hidrogênio liberado pela molécula de água, que em contato com o tubo de revestimento de zircaloy tende a formar hidreto de zircônio, que fragiliza o revestimento comprometendo sua integridade^[10].

2.4.2- Sinterização

A sinterização de alumina é objeto de vários estudos com a finalidade de produzir peças com densidade teórica ou próxima e microestrutura homogênea, proporcionando maior flexibilidade de aplicações. Para isso, as pesquisas se concentram principalmente em evitar o crescimento anormal de grãos, que em geral ocorre durante a sinterização. Assim, é comum adicionar aditivos de sinterização, com destaque para óxido de magnésio (MgO), que é reconhecidamente um eficiente inibidor de crescimento anormal de grão^[52]. Vários estudos mostram que

com adições de MgO, abaixo do seu limite de solubilidade, a alumina apresenta microestrutura mais uniforme e densa, com poros remanescentes junto aos contornos de grãos. COBLE^[54] relata que o MgO aumenta a taxa de densificação por meio do aumento da concentração de defeitos, sem afetar a taxa de crescimento de grão. O MgO forma solução sólida, que preferencialmente ancora nos contornos de grão diminuindo a mobilidade dos mesmos, inibindo o crescimento anormal de grão.

A alumina pura é comumente sinterizada ao ar em temperaturas que variam de 1350° a 1700°C. Entretanto, a temperatura de sinterização depende da aplicação específica e características desejadas, e de parâmetros como, tamanho médio de partícula inicial, adição de aditivos e do processo de conformação como, prensagem uniaxial, isostática a quente ou prensagem a quente.

2.4.3- Influência da atmosfera na sinterização de alumina

A influência da atmosfera na sinterização da alumina tem sido extensivamente estudada. COBLE^[55] foi um dos primeiros a estudar o efeito da atmosfera de sinterização na alumina em temperaturas superiores a 1800°C. Ele observou que sob atmosferas de nitrogênio, hélio e argônio, a alumina apresenta maior porosidade, pois essas atmosferas inibem a eliminação dos poros durante o estágio final de sinterização. Amostras de alumina sinterizadas em atmosfera de hidrogênio apresentam menor porosidade.

COBLE descreveu dois possíveis efeitos da atmosfera na sinterização de cerâmicas: alteração da taxa de densificação ou a densidade limite. As alterações na taxa de densificação com a espécie gasosa podem ocorrer devido a mudança na estequiometria e, alteração na quantidade de defeitos. Um aumento no número de defeitos em materiais de baixa difusividade faz com que aumente o coeficiente de difusão do material pela rede e portanto a taxa de densificação. Por

outro lado, a atmosfera pode alterar a densidade limite assim que a sinterização se inicia até o estágio final. O estágio final é caracterizado por uma fase descontínua de poros, em que os canais dos poros foram constringidos e o gás pode ficar preso nos poros.

COBLE e ROY^[56] determinaram que a solubilidade do hidrogênio em alumina é suficientemente alta para que o hidrogênio contido nos poros se difunda pela matriz, enquanto que o limite de solubilidade do argônio, hélio e nitrogênio é baixo. Argônio e nitrogênio apresentam átomos grandes dificultando sua acomodação em posição intersticial, desta forma, podem deslocar íons de oxigênio a fim de entrar em solução, mas não o suficiente para que ocorra desvio da estequiometria.

2.4.4- Influência da adição de segunda fase

Tem sido demonstrado que muitos compósitos cerâmicos exibem uma combinação de propriedades que os torna candidatos em potencial para várias aplicações. Entretanto, para permitir seu uso em novas áreas, como por exemplo na engenharia de turbinas, é necessário melhorar sua resistência mecânica e reduzir sua fragilidade. Para atingir esse objetivo, uma segunda fase tem sido adicionada a alumina formando dispersões homogêneas, a segunda fase pode ser na forma de partículas, química e/ou cristalograficamente diferentes da matriz; "whiskers", de comprimentos que variam de 10 a 100 μm e diâmetro de 0,1 a 2 μm ; plaquetas, de 1 a 2 μm de espessura e 10 a 100 μm de comprimento; fibras, poucos milímetros de comprimento e 10 a 100 μm de diâmetro. O material comumente utilizado como segunda fase é o carbeto de silício (SiC), empregado na forma de partículas ou "whiskers", e mais recentemente o carbeto de boro na forma de partículas^[57].

Alguns pesquisadores direcionaram seus estudos para influência da segunda fase como geradora de tensões na matriz, contribuindo para a redução da densidade do compósito^[58-61]. O

material de segunda fase não participa ativamente da sinterização mas exerce certa influência no corpo sinterizado promovendo em alguns casos microtrincas na matriz ao redor das inclusões. Para minimizar a geração de tensões e obter corpos densos têm sido recomendadas técnicas de prensagem a quente ou prensagem isostática.

Para exemplificar a influência dessas tensões, LIU^[62] calculou a tensão residual desenvolvida na matriz de alumina (σ_m) do compósito $Al_2O_3-B_4C$ como sendo $\sigma = 576$ MPa. A título de comparação o compósito Al_2O_3-SiC apresenta $\sigma = 103$ MPa.

2.5- SISTEMA ALUMINA-CARBETO DE BORO

O estudo do compósito alumina-carbeto de boro, no qual partículas isoladas de carbeto de boro são dispersas na matriz de alumina, teve início nos anos 60. O carbeto de boro apresenta alta seção de choque (600 barns) e pequenas quantidades de carbeto são suficientes para exercer sua função como absorvedor de nêutrons.

RADFORD^[63,64] realizou um amplo estudo com o compósito $Al_2O_3-B_4C$ sob várias condições, com pós de alumina e carbeto de boro de diferentes procedências. Estudou os efeitos das características dos pós a várias temperaturas, tempos e atmosferas de sinterização sobre a densificação do compósito. As principais conclusões do estudo são:

As maiores densidades foram obtidas com pós de alumina de alta atividade, tamanho de partículas menor que $1 \mu m$. O carbeto de boro não participa do processo de sinterização mas reduz significativamente a densificação da alumina. Aluminas puras atingiram densidades superiores a 90% dt a $1500^\circ C$, reduzindo para aproximadamente 73% dt composições contendo 2,5% em peso de B_4C .

O efeito da atmosfera de sinterização na densificação de amostras sinterizadas até 1700°C sob hidrogênio, nitrogênio, argônio e sob vácuo foi avaliado. Sob atmosfera de argônio acima de 1600°C foi observado um rápido aumento na densificação. O vácuo é eficiente até 1600°C, a temperaturas superiores ocorre deteriorização das amostras por meio de reação por evaporação de componentes. Em atmosfera de nitrogênio e hidrogênio não se obtém bons resultados, sendo observada perda de boro acima de 1500°C. Perda de boro ocorre em todas as condições de sinterização e aumenta com o aumento da temperatura. O tempo de sinterização não teve apreciável efeito na densificação até 1500°C, mas a temperaturas superiores, tempos superiores a 3 horas não são recomendados, devido a grande perda de material.

A influência da área específica dos pós de B_4C na densificação do compósito é tal que o aumento da área resulta em densidades menores. Em contraste, as maiores densidades foram obtidas com pós de alumina de alta atividade, com tamanho médio de partícula ($\sim 1\mu m$). Esse trabalho deixa claro que a densificação do compósito é fortemente dependente das características dos pós. Um pó com pequeno tamanho de partícula é mais ativo, isto é, apresenta maior área de superfície específica, produzindo corpos mais densos em temperaturas mais baixas, entretanto, utilizando-se pós de B_4C mais finos a sinterabilidade do compósito é reduzida. RADFORD atribuiu essa inconsistência à fina camada de óxido de boro que envolve as partículas de B_4C , e durante a sinterização pode formar fase líquida, recobrindo as partículas de alumina provocando uma redução na superfície ativa da alumina, e inibindo sua densificação.

RADFORD^[63] apresenta nesse trabalho cálculos termodinâmicos para possíveis reações entre a alumina e o carbetto de boro, segundo as reações apresentadas na Tabela a seguir:

Tabela 5 - Sinal das energias livres (cal mol⁻¹) para possíveis reações entre a alumina e o carbeto de boro^[63].

Reação	Temperatura (°C)			
	1427	1527	1627	
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{AlB}_2 + \text{CO} + \text{O}_2$ (14)	Positivo	Positivo	Positivo	Não reage
$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{B}_2\text{O}$ (15)	Positivo	Positivo	Positivo	Não reage
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{AlB}_2 + \text{CO}$ (16)	Negativo	Negativo	Negativo	reage
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 2\text{AlB}_2 + \text{CO}_2$ (17)	Negativo	Negativo	Negativo	reage

Propriedades termodinâmicas dos boretos de alumínio não foram encontradas.

LUI e OWNBY^[62-65,66] estudaram o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ como material estrutural, observaram que as propriedades mecânicas da alumina são significativamente melhoradas pela adição de carbeto de boro.

Na Tabela 6 são apresentadas as propriedades físicas da alumina, carbeto de silício, diamante, nitreto de boro cúbico e carbeto de boro. A título de comparação, acrescentou-se o compósito alumina-carbeto de boro utilizando B_4C na forma de partículas(p) e "whiskers"(w), cujos valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) e resistência à flexão foram retirados do trabalho de LIU e OWNBY^[65].

Tabela 6- Propriedades físicas da alumina, carbeto de silício, diamante, nitreto de boro cúbico, carbeto de boro e compósito alumina-carbeto de boro^[65].

MATERIAL	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm ³)	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	DUREZA VICKERS (GPa)	RESIST. A FLEXÃO (MPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
Al ₂ O ₃	3,98	380	18 - 23	276 - 1034	2,7 - 4,2
SiC	3,21	207 - 440	20 - 30	500 - 930	3,5 - 4,0
Diamante	3,52	800 - 925	35 - 50	850 - 1550	6,9
BN(cúbico)	3,48	900	28 - 40	860 - 900	2,8
B ₄ C	2,51	450	30 - 38	300 - 500	3,8
Al ₂ O ₃ -B ₄ C(w)	-	-	-	~ 500	7,26
Al ₂ O ₃ -B ₄ C(p)	-	-	-	~ 600	5,27

Os valores de K_{IC} e resistência à flexão do compósito Al₂O₃-B₄C apresentados na Tabela acima correspondem a amostras contendo 15% vol.de B₄C, prensado a quente a 1520°C/20min., densidade de 98%dt^[65]. LIU^[65] observou que o valor da tenacidade à fratura (K_{IC}) é dependente da concentração e forma das partículas de B₄C. Em amostras contendo B₄C na forma de "whiskers" o valor de K_{IC} é superior a de amostras contendo B₄C na forma de partículas devido a maior razão de aspecto dos "whiskers".

Os valores de resistência à flexão não foram significativamente alterados pela adição de B₄C na forma de "whiskers" ou partículas. Entretanto, a redução no valor da resistência para amostra contendo B₄C na forma de "whiskers" foi atribuída ao aumento do tamanho de grão da matriz de alumina em relação à amostra com partículas.

2.6- SINTERIZAÇÃO

2.6.1- Considerações gerais

Sinterização é um fenômeno termicamente ativado, em que um sistema de partículas intimamente ligadas entre si, unem-se quando aquecidas à temperaturas inferiores a temperatura de fusão. Nesse processo os mecanismos de transporte de matéria estão atuantes no sentido de diminuir a energia total do sistema^[54].

A sinterização pode ocorrer por diferentes processos, KINGERY^[67] descreve três: sinterização no estado sólido; fluxo viscoso e sinterização com uma fase líquida.

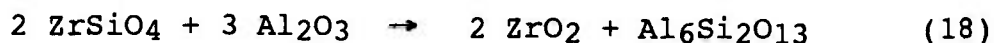
Sinterização no estado sólido - todos os constituintes do compactado permanecem sólidos durante todo o processo de sinterização. É caracterizado por um crescimento de contato entre as partículas (pescoço), mudanças na geometria e na quantidade de poros e crescimento de grão.

Fluxo viscoso - caracterizado pela densificação com o auxílio de uma grande quantidade de fase líquida viscosa. Nesse processo é determinante que a quantidade de líquido seja suficiente para preencher completamente os poros do corpo. Mecanismo predominante nos vidros e nas cerâmicas com alto percentagem de fase vítrea.

Sinterização via fase líquida - processo no qual a fração volumétrica da fase líquida geralmente menor que 5% e tendo como requisito a solubilidade do sólido no líquido e molhamento do sólido pelo líquido. As principais etapas desse processo são a solução e a reprecipitação do sólido.

Uma outra rota de sinterização tem sido empregada para a obtenção de corpos densos seguindo o processamento convencional. O processo é conhecido como sinterização por reação (ou reativa), é utilizado por exemplo na obtenção do compósito cerâmico mulita-zircônia, em que pós de alumina e

zirconita são misturados homogeneamente e compactados. Quando submetidos a temperatura adequada reagem entre si de modo que, síntese e densificação do compósito ocorram simultaneamente^[68]. A síntese se dá conforme a reação abaixo:



2.6.2- Estágios de sinterização

A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema, pela eliminação de interfaces sólido-vapor. As mudanças que ocorrem durante a sinterização foram divididas em estágios para melhor compreensão do complexo processo de sinterização, sendo definidas em termos da posição dos poros e dos contornos de grão^[67,73].

Estágio inicial - etapa do processo na qual tem-se a formação dos contatos entre as partículas (formação e crescimento de pescoço), antes que qualquer crescimento de grão possa ocorrer. O crescimento de pescoço se dá por difusão de matéria, ocasionada por tensões e gradientes de concentração de vacâncias. Nesse estágio a retração total é no máximo de 5%.

Estágio intermediário - é caracterizado por uma elevada densificação do corpo (até 90% densidade teórica) e um certo crescimento de grão, em que os contornos de grão se estendem de um poro a outro, mas a inibição de seu movimento não é tão grande quanto no primeiro estágio. Neste estágio os poros se retraem e assumem a forma de canais interconectados, interceptados por contornos de grão.

Estágio final - caracterizado pela transição da fase de poros contínuos para uma fase descontínua. Os poros podem permanecer nos contornos de grão sendo totalmente eliminados neste estágio (completa densificação) ou, no caso de ocorrer crescimento descontínuo de grão, os poros podem ser envolvidos

e aprisionados no interior do grão, impossibilitando sua eliminação. As alterações microestruturais da transição de um pó compactado de partículas individuais, com alta porosidade, para uma estrutura policristalina densa, são complexas, mas é no estágio final que os modelos propostos se aproximam das condições reais^[69].

O esquema da Figura 4, ilustra o desenvolvimento da interação entre as partículas no decorrer dos três estágios de sinterização^[69].

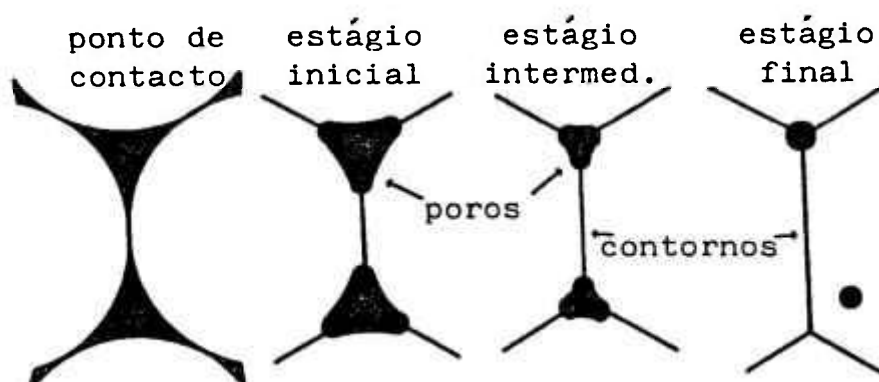


Figura 4 - Interação entre as partículas nos três estágios de sinterização^[69].

2.6.3- Força motriz para a sinterização

A força motriz para a sinterização de um compactado de partículas é o excesso de energia livre do sistema, que tende a diminuir com o decorrer da sinterização. A variação da energia livre do sistema é dada por:

$$\Delta G_{\text{ sist.}} = \Delta \int \gamma_{sv} dA_{sv} + \Delta \int \gamma_{ss} dA_{ss} \quad (19)$$

onde A_{sv} e A_{ss} são as áreas de interface sólido-vapor e sólido-sólido, respectivamente, e γ_{sv} e γ_{ss} as energias de superfície correspondentes. Pode-se observar, que a variação da energia livre se dá pela soma dos dois termos: o primeiro negativo, relacionado à diminuição da interface total sólido-vapor, e o segundo positivo, com o aumento da área de interface sólido-sólido, isto é, criação de contornos de grão^[69,70].

O desenvolvimento da teoria e equações cinéticas é baseado em modelos experimentais, como o modelo composto por duas esferas em um arranjo de partículas de mesmo tamanho e dispostas de forma regular, permitindo o pescoço formado ser medido facilmente; entretanto seus resultados geralmente não são totalmente aplicáveis à sinterização de pós reais.

A sinterização em um sistema real apresenta partículas com formas geométricas complexas e distribuição de tamanho em larga faixa, diferente portanto, dos modelos propostos. Além disso, os pós reais apresentam uma maior atividade em relação às partículas esféricas dos modelos experimentais, não só pela forma irregular (rugosidade superficial) mas também devido à distorções na rede cristalina. Fatores como pureza do material, aditivos, atmosfera de sinterização podem afetar muito os mecanismos de transporte de matéria que controlam a sinterização.

Mecanismos de transporte de matéria são aqueles pelos quais ocorre fluxo de matéria em resposta à força motriz de sinterização. São identificados pelo caminho de difusão envolvido, fonte e absorvedor da matéria. ASHBY^[71] classificou seis mecanismos de sinterização que podem atuar simultaneamente no crescimento do pescoço para sistemas de um componente, de compostos estequiométricos puros, e na ausência de tensão aplicada. Todos eles tendo em comum o potencial termodinâmico relativo à redução da área superficial. Os seis mecanismos de transporte são ilustrados na Tabela 7 e na Figura 5.

Tabela 7 - Mecanismos de transporte de matéria que atuam na sinterização^[67].

MECANISMO	CAMINHO DE TRANSPORTE	FONTE	ABSORVEDOR
1	Difusão por superfície(Ds)	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede(D)	Superfície	Pescoço
3	Difusão por vapor(Dv)	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contornos(Db)	Cont.de grão	Pescoço
5	Difusão pela rede(D)	Cont.de grão	Pescoço
6	Difusão pela rede(D)	Discordâncias	Pescoço

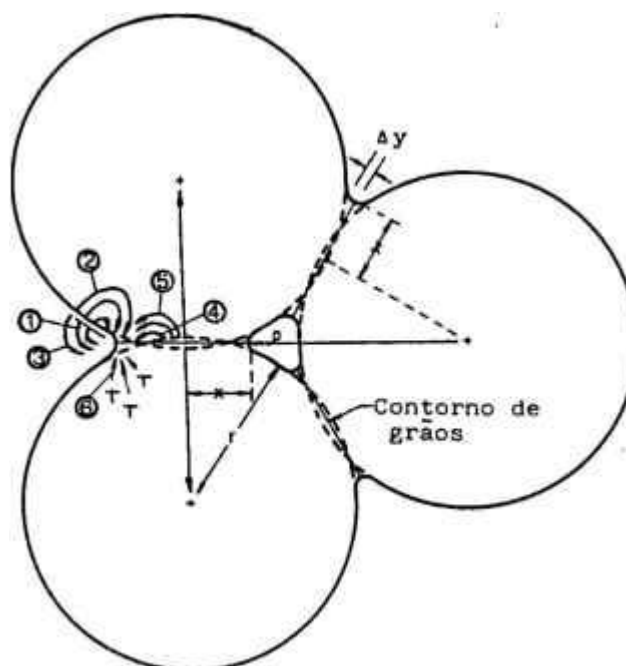


Figura 5- Caminhos alternativos para o transporte de matéria durante o estágio inicial de sinterização^[67]

Em todos os mecanismos tem-se crescimento de pescoço, mas somente os mecanismos 4,5 e 6 levam à densificação, pois o material não é originário da superfície. Dependendo das condições de sinterização é comum a competição de dois ou mais mecanismos^[72].

Desde os primeiros modelos propostos por KUCZYNSKI^[73], que estudou os mecanismos de sinterização aplicando a teoria termodinâmica e atomística, utilizando a teoria da difusão entre duas partículas esféricas, foram assumidos quatro possíveis mecanismos de transporte de matéria: fluxo plástico ou viscoso, evaporação-condensação, difusão volumétrica (sem especificar se pelo contorno de grão ou pela rede) e difusão pela superfície, desenvolvendo a equação para o crescimento de pescoço^[70]:

$$X^m = A t \quad (20)$$

X é o raio do pescoço e A constante que inclui energia de superfície, volume atômico, temperatura absoluta, constante de Boltzman e coeficiente de difusão adequado. As suas análises levaram a valores de m como sendo:

$m = 2$ - fluxo viscoso ou plástico

$m = 3$ - evaporação-condensação

$m = 5$ - difusão volumétrica

$m = 7$ - difusão pela superfície

COBLE^[54] foi o primeiro a considerar a difusão pelo contorno de grão, durante o estágio intermediário, expressando a mudança na densidade, ΔP . Construiu um modelo supondo que os grãos podem ser considerados tetradecaedros regulares de tamanho uniforme formados por octaedros com seis vértices truncados, e os poros com formatos cilíndricos situados nas junções de três arestas, como mostra a Figura 6. Calculou o aumento da densidade considerando os contornos de grão como absorvedores de vacâncias^[70]:

-para difusão pela rede

$$\frac{dP}{dt} = \frac{AD|\gamma\Omega}{G^3KT} \quad (21)$$

-para difusão pelo contorno de grão

$$\frac{dP}{dt} = \frac{BDb\gamma\Omega}{G^4KT} \quad (22)$$

onde P é a densidade, A e B são constantes que dependem da geometria do sistema, G o tamanho de grão, proporcional ao comprimento das arestas do poliedro, $D|$ e Db são os coeficientes de difusão pela rede e pelos contornos de grão, respectivamente, γ a energia de superfície, Ω o volume de uma vacância.

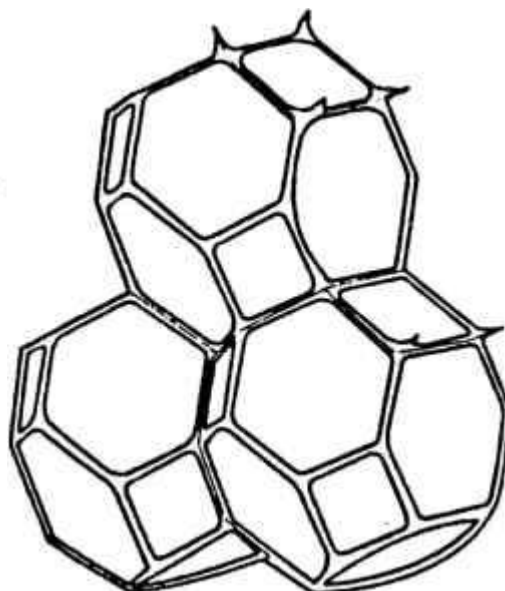


Figura 6- Microestrutura dos grãos no estágio intermediário, formado por tetradecaedros com poros na forma de canais ao longo dos contornos de grão^[67].

Coble^[54] considerando poros isolados esféricos no estágio final e posicionados nas junções de vértices de quatro grãos, obteve relações de densificação idênticas às equações 21 e 22, menos as constantes, que estão relacionadas com a geometria dos poros (esféricos). Estas equações são usualmente descritas na forma da equação 23:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{C\gamma s D}{G^n} \quad (23)$$

onde C é uma constante; D é o coeficiente de difusão adequado e n é um expoente relacionado com o mecanismo de densificação. Para n=3 a densificação é controlada por difusão pela rede(eq.21) e para n=4 a densificação ocorre por contornos de grão(eq.22). É importante mencionar que os parâmetros P e G são mensuráveis em ensaio de sinterização de compactados reais.

2.6.4- Crescimento de grão

Para se obter altas densidades do sinterizado é necessário limitar o crescimento de grão durante a sinterização. A maior parte da densificação de um pó compactado ocorre no segundo estágio de sinterização, no qual a porosidade é reduzida para até 5% a 10% em volume. Nesse estágio os contatos entre as partículas atingem um tamanho apreciável em relação ao diâmetro das partículas e há o início do crescimento de grão.

Devido à tensão superficial, os contornos de grão tendem a formar uma rede tridimensional, similar a espuma de sabão. Se todos os contornos de grão são iguais em energia, um balanço de forças requer que eles se unam em ângulos de 120° no plano onde os três contornos se encontram.

Se for considerada a forma bidimensional do grão para ilustrar, ângulos de 120° entre grãos com lados retos ocorrem somente para grãos com seis lados. Os grãos podem possuir variado número de lados, como mostra a Figura 7, mas é necessário que a maioria dos grãos se torne curvo para preencher o requisito de 120° em cada junção de três grãos. Grãos com menos lados terão contornos côncavos quando observados do centro do grão, enquanto que grãos com mais de seis lados terão contornos convexos. Para diminuir a área total, os contornos de grãos migram em direção aos seus centros de curvatura, logo, grãos com menos de seis lados tenderão a crescer menos que grãos com mais de seis lados^[67].

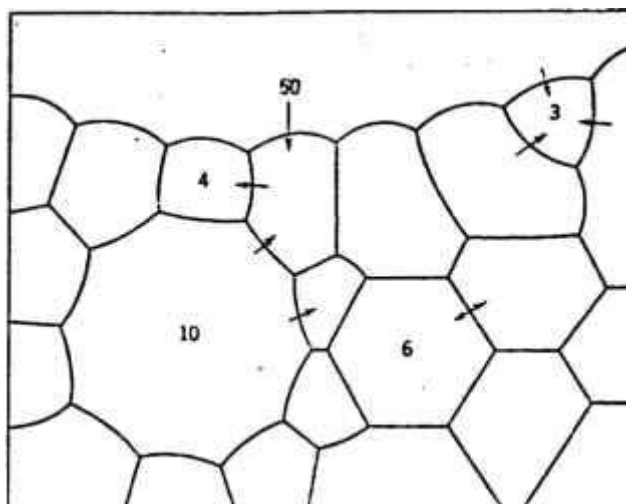


Figura 7- Ilustração esquemática de uma amostra policristalina. As setas indicam as direções para os quais migram os contornos^[67].

O raio de curvatura de um lado do grão é diretamente proporcional ao seu diâmetro, de modo que a força motriz e, portanto a taxa de crescimento de grão, é inversamente proporcional ao tamanho do grão, a equação para o crescimento de grãos é dada por:

$$dG / dt = K / G \quad (24)$$

Integrando:

$$G^2 - G_0^2 = Kt \quad (25)$$

onde, G é o diâmetro médio de grão, K é constante dependente da temperatura e G_0 é o diâmetro do grão no tempo $t = 0$.

Experimentalmente a taxa de crescimento dos grãos é menor que o previsto pela equação 25. Na prática se observa um limite no crescimento de grãos, devido a fatores como, presença de poros, inclusões, impurezas insolúveis, que inibem o crescimento de grão. A equação que melhor descreve a cinética de crescimento de grão é dada por^[67]:

$$G^3 - G_0^3 = Kt \quad (26)$$

ou assumindo que $G_0 \ll G$:

$$G^3 \cong Kt \quad (27)$$

Impurezas solúveis podem segregar nos contornos de grãos, reduzindo a energia total do sistema e, conseqüentemente, o potencial termodinâmico para o crescimento de grãos. Cahn^[74] demonstrou a complexa interação entre a velocidade de deslocamento do contorno de grão e a difusividade da impureza, e a interação da impureza com o contorno de grão. Para altas velocidades de deslocamento do contorno de grão, impurezas que se difundem rapidamente, exercem maior resistência ao movimento do contorno, pois conseguem se manter junto aos contornos oferecendo resistência ao deslocamento. Enquanto que para baixas velocidades de deslocamento dos contornos, impurezas de difusividade lenta são as que mais interferem pois, obstruem a mobilidade dos contornos. No caso de baixas velocidades de deslocamento, impurezas que se difundem rapidamente são mais ágeis para se redistribuírem mantendo baixa a energia do sistema.

Partículas de segunda fase (ou inclusões) podem inibir o crescimento de grãos, pois quando o contorno de grão encontra uma partícula, tem sua área de superfície, e portanto, sua energia de superfície, reduzida por uma quantidade igual à área de secção transversal da partícula. Para transpor a mesma e continuar seu movimento, o contorno deve ter sua área novamente aumentada, com o conseqüente aumento da energia superficial. Tem-se assim que, a partícula de raio r exerce uma força F_i oposta ao deslocamento do contorno que é dada por^[70]:

$$F_i \text{ max} = \pi r \gamma b \quad (28)$$

onde γb é a energia de superfície do contorno.

A partir de um determinado número de partículas no contorno, este não consegue mais se movimentar, não ocorrendo mais o crescimento do grão.

De modo geral, inclusões podem atuar de diferentes formas:

- mover-se junto com os contornos, oferecendo pequena resistência,
- mover-se junto os com contornos, com a mobilidade da inclusão controlando o deslocamento do contorno; e
- permanecer imóvel de forma que o contorno ultrapasse a inclusão ou tenha seu deslocamento bloqueado.

Os poros, se analisados como inclusões ou segunda fase, poderiam, a princípio, afetar o movimento dos contornos. Entretanto sua relação com os contornos é mais complexa, os poros se movimentam por difusão, ocorrendo transferência de átomos da região da frente de deslocamento para a região oposta. Essa transferência ocorre por um dos mecanismos de difusão, relacionados na Tabela 7, em que a superfície é a fonte de átomos.

De modo geral, a expressão para o crescimento normal de grão controlado por arraste de poros, no estágio final de sinterização é dada pela equação^[74]:

$$dG / dt = CD / G^n (1 - \rho)^m \quad (29)$$

sendo $n=3$ e $m=4/3$ para o caso do arraste de poros ser controlado por difusão pela superfície ($D=D_s$), $n=2$ e $m=1$ se controlado por difusão pela rede ($D=D|$), $n=1$ e $m=2/3$, no caso do controle se dar por vapor ($D=D_v$).

São vários os fatores que devem ser considerados no processo de sinterização tais como, termodinâmica, mecanismos e a cinética do processo. O desenvolvimento da teoria e de equações cinéticas são baseados em modelos experimentais, que consideram partículas circulares, como o modelo esfera-esfera.

Embora esses modelos possam ser aplicados ao estudo de sinterização, seus resultados geralmente não são totalmente aplicáveis a sinterizações de pós reais. Nos pós reais, as partículas apresentam formas geométricas complexas. Além disso, os pós reais têm uma maior atividade em relação às partículas esféricas dos modelos experimentais, devido à rugosidade superficial e as distorções no reticulado.

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- MATERIAIS EMPREGADOS

Neste trabalho utilizou-se alumina A-16 SG da ALCOA e três pós de carbeto de boro da Elektroschmelzwerk Kempten GmbH com diferentes faixas granulométricas, os quais foram denominados de pó A (44-53 μ m), pó B (<44 μ m) e pó C (1-7 μ m). Esses valores foram fornecidos pelo fabricante.

3.2- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Para a determinação da quantidade de impurezas foi utilizada a técnica de espectroscopia semi-quantitativa em espectrógrafo de emissão. Os resultados são apresentados na Tabela 8. Na Tabela 9 são apresentados os valores máximos permitidos para pastilhas de Al₂O₃-B₄C segundo a norma ASTM C-784/83^[75].

Os pós de carbeto de boro são acompanhados de certificado de controle de qualidade apresentando a análise química. Na Tabela 10 são apresentados os valores fornecidos pelo fabricante. A título de comparação, são apresentados também os valores dos teores máximos dos elementos segundo a norma ASTM C-750^[76] para B₄C de grau nuclear.

Tabela 8 - Análise química espectrográfica semi-quantitativa dos materiais utilizados.

ELEMENTO	Alumina A 16 - SG (% em peso)	B ₄ C (pó A) (% em peso)	B ₄ C (pó B) (% em peso)	B ₄ C (pó C) (% em peso)
Fe	0,005	0,0075	0,025	0,0075
Cr	0,001	0,0045	0,0045	0,0045
Ni	0,001	0,0045	0,0045	0,0045
Zn	0,002	0,15	0,15	0,15
Si	0,0035	0,0060	0,0060	0,0060
Al	-	0,0060	0,0020	0,0060
Pb	< 0,5.10 ⁻⁵	0,0045	0,0045	0,0045
Mg	0,01	0,0045	0,0045	0,0045
Sn	0,0002	0,0030	0,0030	0,0030
Bi	< 0,5.10 ⁻⁵	0,0015	0,0015	0,0015
V	0,002	0,0030	0,0030	0,0030
Cu	0,5.10 ⁻⁵	0,0015	0,0015	0,0045
Ca	0,01	0,0075	0,02	0,025
Sb	0,0005	0,0045	0,0045	0,0045
Ti	0,002	-	-	-
Na	0,01	-	-	-
Mn	-	0,0015	0,0015	0,0015

Tabela 9 - Valores máximos permitidos para pastilhas de Al₂O₃-B₄C segundo a norma ASTM C-784/83^[76]

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (% máxima).
Si	2,0
Fe+Cr+Ni	0,6
Mg	1,0
Na	0,2
Ca	0,3
Hf	0,02
F	0,005
F+Cl+I+Br	0,01
Gd	0,01
Sm	0,01
Eu	0,01
Dy	0,02

Tabela 10 - Análise química dos materiais fornecida, pelo fabricante, e norma ASTM.

Elemento	ASTM C-750 (%)	Pó A (44-53 μ m) (%)	Pó B (< 44 μ m) (%)	Pó C (1-7 μ m) (%)
B	76,5 - 81	79,7	77,6	77,4
B + C	98,0	99,5	98,8	99,1
Fe	1,0	0,051	0,063	0,027
Ca	0,3	0,013	0,019	0,009
Cl	0,0075	0,0016	0,0009	0,003
F1	0,0025	0,0003	0,0005	0,0003
H ₂ O	Não espec.	0,0215	0,06	0,07
B ₂ O ₃	0,2	0,05	0,06	0,09
Boro(solúvel)	0,5	0,10	0,18	0,53
B10 (%at.)	19,9 \pm 0,3	19,9 \pm 0,3	19,9 \pm 0,3	19,9 \pm 0,3

3.3- CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física compreendeu a determinação da densidade dos pós, área específica, determinação da distribuição do tamanho de partícula e morfologia dos pós. A densidade dos pós de carbeto de boro foi obtida pela técnica de picnometria segundo norma MB-68/78^[77]; para a alumina foi adotado o valor teórico. Os valores da área específica foram medidas pelo método de adsorção gasosa (BET). O pó de carbeto de boro denominado A possui área específica abaixo do limite de detecção do equipamento (0,1 m²/g). Na Tabela 11 são apresentados os valores obtidos na caracterização física dos materiais.

A distribuição do tamanho de partícula da alumina foi determinada por sedígrafo (Sedigraph), apresentando tamanho médio de partículas de aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$. A Figura 8 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula da alumina.

Tabela 11 - Caracterização física dos materiais utilizados.

Material	Alumina	B ₄ C (pó A)	B ₄ C (pó B)	B ₄ C (pó C)
Densidade (g/cm ³)	3,98	2,50	2,50	2,46
Área específica (m ² /g)	8,2	< 0,1	0,5	2,2
Tamanho médio de partícula (μm)	0,4	44 - 53*	< 44*	1 - 7*

* valores fornecidos pelo fabricante

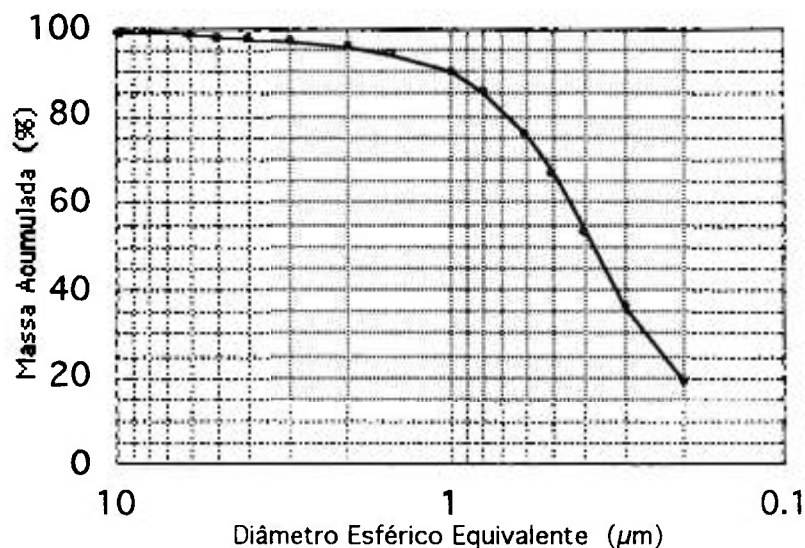


Figura 8 - Curva de distribuição de tamanho de partículas da alumina.

Para a análise da morfologia dos pós de carbeto de boro utilizou-se microscopia eletrônica de varredura. Pequenas quantidades de cada pó foram depositadas em fita dupla face aderida em suporte próprio para MEV, retirado o excesso cuidadosamente, em seguida as amostras foram recobertas com ouro.

As micrografias são apresentadas na Figura 9, revelando que as partículas possuem formas bastante irregulares e tamanhos de partículas compatíveis com os valores fornecidos pelo fabricante.

3.4- PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

Os pós de alumina e carbeto de boro previamente secos foram pesados para preparar as misturas nas concentrações 1, 2,5 e 6% em peso de carbeto de boro com os pós A, B e C. A homogeneização das misturas foi conduzida de forma a evitar a introdução de impurezas. As misturas foram acondicionadas em recipiente de polietileno e algumas bolas de alumina para auxiliar na homogeneização. Utilizou-se misturador tipo Turbula, com ação composta de movimentos tridimensionais, velocidade de mistura de 42 rpm e tempo de 180 minutos. Após homogeneização o material foi transferido para um almofariz de ágata e adicionado aditivo orgânico na proporção de 1% em peso de solução 10% de álcool polivinílico, com a finalidade de aumentar a densidade e a resistência ao manuseio após compactação. As misturas secas a 110°C por 1 hora foram desagregadas e passadas em peneira analítica de 100 mesh, obtendo-se agregados menores que 150 μm .

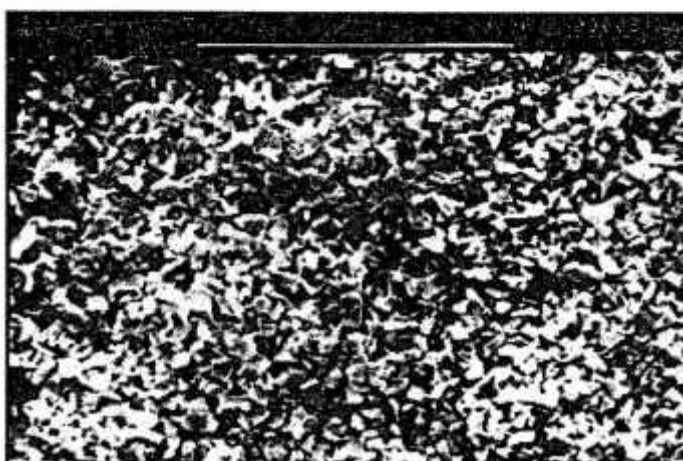
Após a etapa de desagregação foi realizada nova análise química de mistura contendo 6% em peso de carbeto de boro, com a finalidade de observar a ocorrência de contaminação durante essa etapa.



(a)



(b)



(c)

Figura 9 - Micrografia dos pós de B₄C

(a) Pó A (44 - 53 μm)

(b) Pó B (< 44 μm)

(c) Pó C (1 - 7 μm)

As misturas obtidas foram compactadas em prensa uniaxial utilizando matriz cilíndrica de 12mm. A pressão de compactação foi de 117 MPa. A medida da densidade a verde foi realizada após secagem das pastilhas em estufa a 110°C por 12 horas, para garantir a mínima presença de umidade. Utilizou-se sempre amostra de alumina pura como referência para cada condição de sinterização estudada.

3.5- SINTERIZAÇÃO

As sinterizações foram conduzidas de duas formas:

A- Algumas amostras foram sinterizadas em forno de resistência de tungstênio. Amostras contendo 1, 2,5 e 6% em peso de B₄C pós A e B foram acondicionadas em cadinho de alumina e sinterizadas nas temperaturas de 1700°, 1750° e 1800°C por 1 hora em atmosfera de argônio comercial sem tratamento prévio do gás. A velocidade média de aquecimento foi de 11°C/min.

B- Utilizou-se forno de resistência de grafite. As amostras contendo 1, 2,5 e 6% em peso de B₄C pós A, B e C foram acondicionadas em cadinho de grafite previamente recoberto com nitreto de boro (BN) para evitar reação das amostras com o cadinho. As sinterizações foram realizadas no intervalo de temperatura entre 1550° e 1780°C por 1 hora em atmosfera de argônio. O gás argônio utilizado foi do tipo comercial, cuja concentração de oxigênio e umidade são significativas. Um sistema de tratamento do gás foi introduzido, o gás passa por uma coluna com limalhas de cobre aquecida a 340°C, minimizando a entrada de oxigênio e umidade na atmosfera do forno. Para o controle de temperatura foi utilizado termopar de Tungstênio-Rênio (W-5% Re vs W-26% Re). Para todas sinterizações foram levantadas as curvas de aquecimento, já que o controle do forno é manual. Na Figura 10 são apresentadas as curvas de aquecimento, a velocidade média foi de 8° C/min.

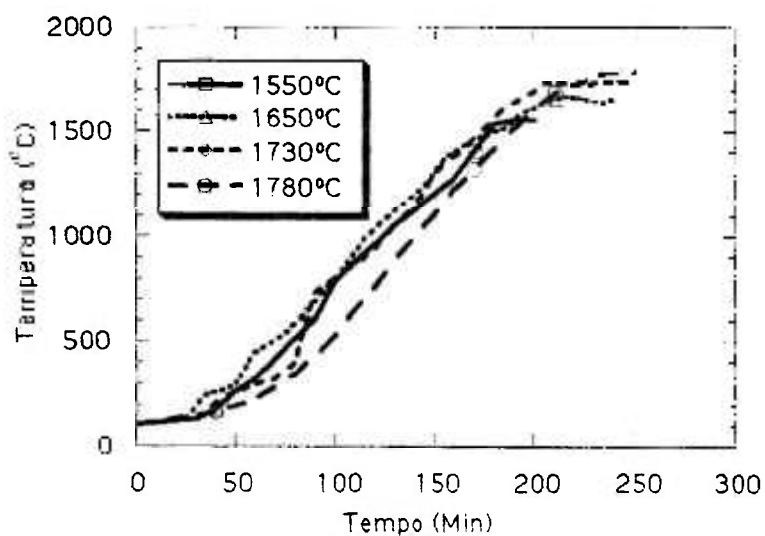


Figura 10 - Curvas de aquecimento do forno NUKEN.

3.6- MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO APÓS SINTERIZAÇÃO

3.6.1- Perda de massa

A perda de massa foi medida para todas condições estudadas. As amostras compactadas e previamente secas em estufa a 110°C por 12 horas foram pesadas em balança analítica. Após as sinterizações, as amostras foram mantidas em estufa e novamente pesadas. Para o cálculo de perda de massa utilizou-se a relação abaixo:

$$\% \text{ Perda de massa} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (30)$$

onde, M_i é o peso da pastilha a verde e M_f é o peso após sinterização.

3.6.2- Densidade hidrostática

Os valores de densidades das pastilhas sinterizadas foram determinadas pelo método de Archimedes utilizando água destilada à temperatura constante.

3.7- Caracterização microestrutural

3.7.1- Difração de raios X

Com a finalidade de observar as fases presentes no compósito, selecionou-se amostras contendo 6% em peso de B₄C pós A, B e C, sinterizadas a 1730°C e 1780°C. Utilizou-se difratômetro Philips e radiação CuK α com filtro de níquel. As amostras foram previamente desbastadas em carbetto de silício para garantir a mínima rugosidade superficial e retirada da camada superficial.

3.7.2- Microscopia eletrônica de veredura (MEV)

Para a observação da microestrutura, as amostras selecionadas foram seccionadas em máquina de corte com disco diamantado, utilizando baixa velocidade de corte e querosene como lubrificante.

As amostras embutidas em resina acrílica foram desbastadas em carbetto de silício de granulometria 1000 mesh. Após limpeza das amostras em ultra-som, o polimento foi realizado com pastas de diamante de 15 a 1 μ m. Para a revelação dos contornos de grãos, utilizou-se ataque químico com ácido fosfórico (H₃PO₃) a quente (120°C) por aproximadamente 8 minutos.

As amostras foram coladas em suporte próprio para MEV com cola de prata e recobertas com ouro em equipamento "sputtering".

3.7.3- Distribuição de tamanho de grão

A distribuição de tamanho de grão foi obtida através de programa de quantificação de grãos em ambiente Windows a partir de imagens digitalizadas via scanner. Foi utilizado a técnica desenvolvida por L.PINTO^[78-80] conhecida como programa QUANTIKOV que usa o método de Saltykov para conversão das distribuições planas em volumétricas.

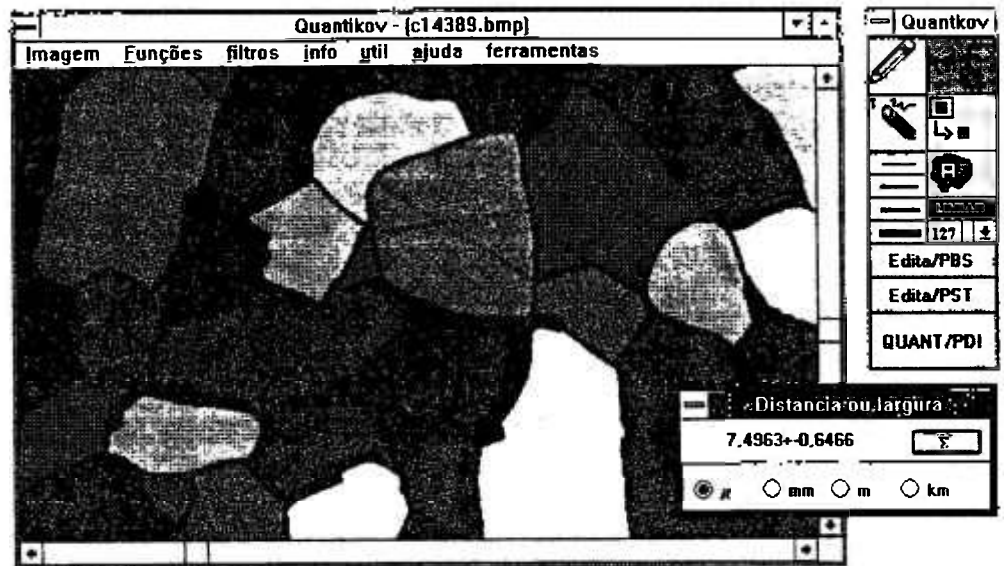
Para o processamento de grãos, a imagem digitalizada é acessada e escolhida a função desejada, como por exemplo determinação da área de um grão (A), diâmetro ou largura de um grão (d). O processamento pode ser automático, quando uma área for selecionada; ou manual, em que cada elemento estrutural a ser processado é indicado pelo operador para iniciar o processamento. O programa calcula parâmetros como: área, perímetro, fator de forma, largura máxima e mínima, diâmetro médio e outros. O programa Quantikov faz tratamento estatístico dos dados processados. Os dados são armazenados em arquivos, a serem chamados posteriormente para gerar gráficos de distribuição. A Figura 11 apresenta a tela de abertura do sistema QUANTIKOV. A Figura 11a mostra uma imagem digitalizada por scanner de contornos de grãos reproduzidos em filme transparente a partir da micrografia. Os grãos foram processados usando a modalidade manual. A mesma imagem é apresentada na Figura 11b digitalizada a partir da micrografia.

3.7 4- Fator de forma

O fator de forma (F) é um dado muito utilizado para definir se a estrutura se apresenta de forma regular ou irregular. Um círculo tem fator de forma 1, o desvio da forma circular resulta em um valor menor que 1. O fator de forma é calculado através da relação:

$$F = \frac{4 \pi A}{P^2} \quad (31)$$

onde: A é a área da figura medida e P é o perímetro.



(a)



(b)

Figura 11- Tela de abertura do sistema QUANTIKOV mostrando:

- (a) Imagem digitalizada por scanner de grãos reproduzidos em filme transparente e já processados.
- (b) Imagem digitalizada direto da micrografia.

3.7.5- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A preparação de amostras cerâmicas para MET requer um cuidadoso trabalho para a obtenção de área fina. A amostra de dimensões iniciais de 3mm de diâmetro e espessura entre 200 e 400 μ m é desbastada com disco diamantado. Essa operação é realizada nas duas faces da amostra para as superfícies ficarem paralelas e espessura de aproximadamente 150 μ m. Em seguida a amostra é polida em pasta de diamante de 15 μ m até aproximadamente 100 μ m de espessura. O polimento final é feito em pasta de diamante de 6 μ m até espessura de 80 μ m. O afinamento é realizado para se obter uma depressão no centro da amostra até espessura entre 20 e 30 μ m. Essa técnica é conhecida como "dimpling" e auxilia na etapa de desbaste iônico.

A amostra já pré-afinada por dimpling é submetida a um desbaste por meio de um feixe de íons de argônio em canhão iônico (ângulo 20° e ~5 KV) até que a amostra fure. Desta forma tem-se áreas finas ao redor do furo. Após desbaste iônico a amostra é cuidadosamente colada em suporte de cobre, para proporcionar maior resistência ao manuseio, e recoberta com carbono para minimizar cargas eletrostáticas.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

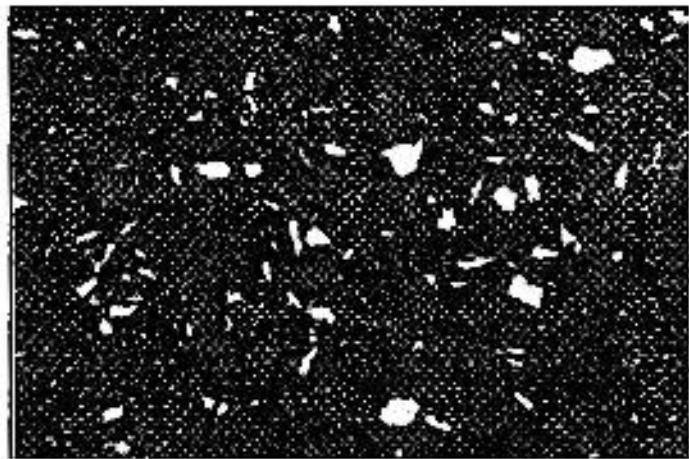
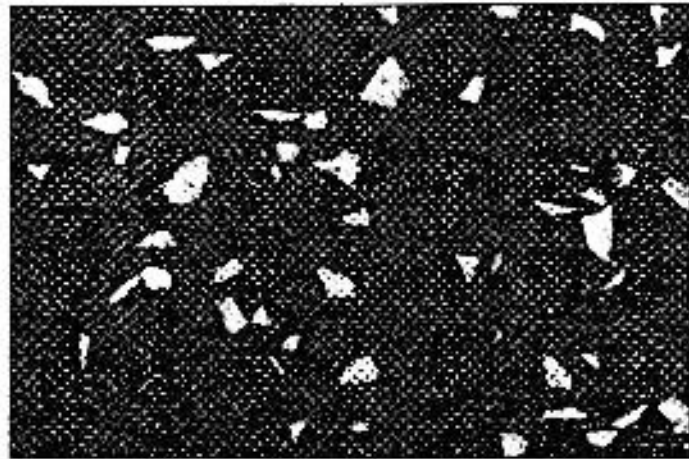
4.1- PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

O procedimento na preparação das composições foi padrão, tomando-se cuidado para minimizar a introdução de impurezas, já que alumina e carbeto de boro apresentam caráter abrasivo. A presença de impurezas, mesmo em pequenos teores, podem alterar o comportamento da sinterização e conduzir a análise errônea do efeito do carbeto de boro na densificação da alumina. A mistura de sólidos é uma etapa fundamental para qualquer processamento, seja cerâmico ou metálico, se haver heterogeneidades entre os sólidos acarretará problemas de como aglomeração de uma das fases ou segregação. Os defeitos formados não são eliminados na etapa de sinterização, obtendo-se produtos finais com suas propriedades seriamente comprometidas.

Após a homogeneização, foi realizada análise química de mistura contendo 6% em peso de carbeto de boro, revelando que os teores das impurezas não foram significativamente alterados.

Após a compactação das misturas, as densidades a verde foram calculadas, obtendo-se valores entre 55 e 57% da densidade teórica.

A avaliação da homogeneidade na distribuição de carbeto de boro na matriz de alumina, foi realizada após sinterização, com a finalidade de verificar a eficiência das condições de homogeneização adotadas no trabalho. A observação em microscópio óptico (MO) revelou que o carbeto de boro se apresenta homogeneamente distribuído na matriz. A Figura 12 apresenta imagens de MO de superfícies polidas de amostras contendo 6% em peso de carbeto de boro pós A, B e C sinterizadas a 1730°C em forno de resistência de grafite.



100 μm

Figura 12 - Imagens de microscópio óptico de superfície polida de amostras contendo 6% em peso de carbeto de boro pós A, B e C sinterizadas a 1730°C.

4.2- SINTERIZAÇÃO SEM TRATAMENTO DO GÁS

Neste ítem são apresentados primeiramente os resultados referente à caracterização física e análise microestrutural das composições sinterizadas no forno de resistência de tungstênio sem tratamento do gás argônio.

4.2.1- Perda de massa

A partir das curvas apresentadas na Figura 13, pode-se observar que a perda de massa ocorreu em todas composições estudadas. O valor máximo obtido é 15,6%, que corresponde a mistura contendo 6% em peso de B₄C pó A sinterizada a 1800°C, e a perda mínima foi de 1,9%, em mistura contendo 1% em peso de B₄C pó A sinterizada a 1700°C. Para a alumina pura, não foram observadas grandes alterações nos valores de perda de massa nas condições estudadas. A Figura 13 mostra claramente o comportamento das misturas, a perda de massa aumenta com a temperatura de sinterização. O aumento da perda de massa ocorre com o aumento na concentração de B₄C, não sendo significativo a faixa granulométrica do pó utilizado.

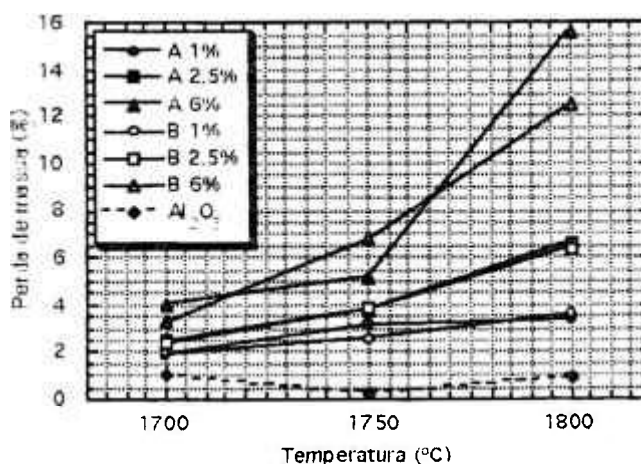


Figura 13 - Perda de massa das composições sinterizadas sem tratamento do gás argônio.

4.2.2- Densidade

As densidades relativas obtidas nas sinterizações no forno Barfield utilizando-se argônio sem tratamento são apresentadas na Tabela 12. Nota-se que a densidade diminui com a adição de B₄C para os dois tipos de pó e todas as temperaturas. Esse comportamento sugere que o filme de óxido de boro (B₂O₃) que envolve as partículas de B₄C deve formar fase líquida durante a sinterização. Isto pode auxiliar no transporte difusivo, ou funcionar como barreira, dependendo da solubilidade dos elementos na fase líquida. Pode-se também notar que as densidades das misturas contendo B₄C pó B são menores quando comparadas com aquelas contendo B₄C pó A com as mesmas composições, isso pode ser devido o pó B apresentar menor tamanho de partícula. Com o aumento da temperatura esperava-se um aumento da densidade, como ocorreu com a alumina pura, mas verificou-se uma redução nos valores de densidade para todas composições, sendo evidenciado posteriormente por microscopia óptica o início de decomposição das partículas de B₄C em misturas sinterizadas a 1750 e 1800°C. A presença de oxigênio e umidade na atmosfera do forno promoveu um meio desfavorável à densificação.

Tabela 12- Densidades obtidas nas sinterizações sem tratamento do gás (%DT).

B ₄ C		A (44-53µm)			B (<44µm)		
composição (% peso)	Al ₂ O ₃ pura	1	2,5	6	1	2,5	6
densidade teórica (g/cm ³)	3,98	3,96	3,92	3,84	3,96	3,92	3,84
1700 °C	98,2	81,6	78,8	73,7	78,8	76,5	74,0
1750 °C	98,0	80,8	76,9	72,1	79,6	73,0	68,3
1800 °C	99,2	81,3	75,7	62,2	76,5	72,5	65,9

4.2.3- Caracterização microestrutural

4.2.3.1- Difração de raios X

Foi realizada difratometria de raios X em amostras contendo 6% em peso de B₄C pós A e B sinterizadas nas temperaturas estudadas sendo detectadas somente as fases α -Al₂O₃ e B₄C. Na Figura 14 é apresentado difratograma de amostra contendo 6 % em peso de B₄C pó B. É importante mencionar que fases podem se encontrar abaixo do limite de detecção do método ou apresentar sobreposição de picos com picos principais.

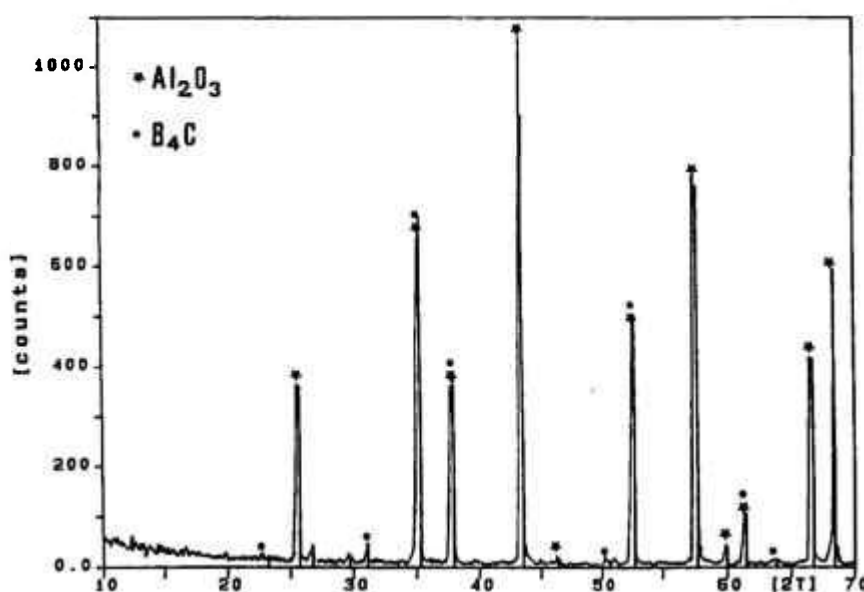


Figura 14- Difratograma de raios X de amostra contendo 6% em peso de B₄C pó B, sinterizada a 1750°C observando-se as fases α -Al₂O₃ e B₄C.

4.2.3.2- Microscopia eletrônica de varredura

As amostras polidas e atacadas foram analisadas em MEV utilizando elétrons secundários, retroespalhados e imagens de raios X a partir do elemento alumínio. As amostras sinterizadas a 1750° e 1800°C revelaram a presença de uma nova fase denominada aqui como fase(C), essa fase pode ser observada no exemplo da Figura 15b, referente a amostra contendo 6% em peso de B₄C pó B sinterizada a 1750°C. A análise microestrutural de materiais à base de Al₂O₃ e B₄C é complexa por envolver diversos elementos leves, B, O e C, passíveis de serem detectados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) apenas quando da utilização de janela ultrafina. Utilizando imagem de raios X do elemento alumínio, Figura 15c, foi possível observar a presença desse elemento na fase(C). A partir de elétrons retroespalhados observou-se três diferentes tons de cinza, que podem ser associados a materiais com pesos atômicos médios diferentes*. Os elementos leves apresentam tons mais escuros e os mais pesados tons mais claros. Amostras sinterizadas a 1700°C não apresentaram formação de outra fase, Figura 16, referente a amostra contendo 6% em peso de B₄C pó B.

* Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science. David B. Williams, Department of Metallurgy & Materials Engineering Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania 1984.

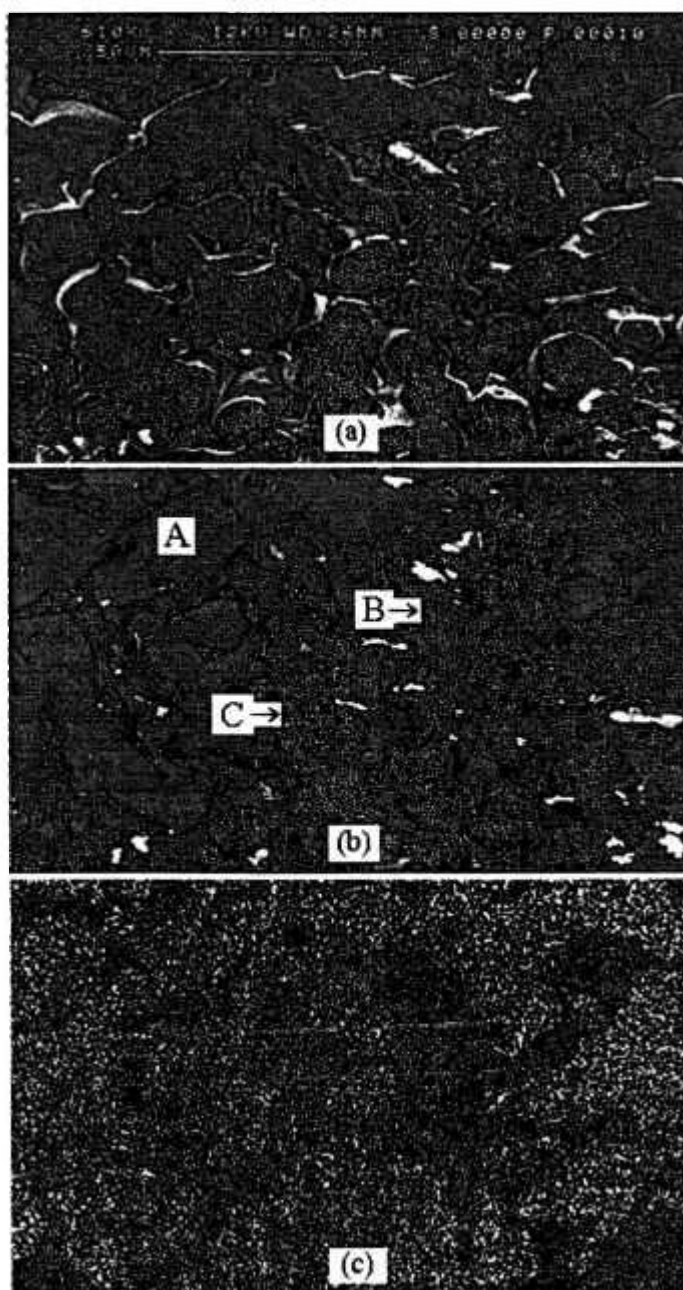


Figura 15 - Amostra contendo 6% em peso de B_4C pó B sinterizada a $1750^\circ C$.

- (a) Imagem obtida a partir de elétrons secundários
- (b) Imagem obtida a partir de elétrons retroespalhados, que por diferença de peso atômico, pode-se distinguir três fases presentes: (A) Al_2O_3 , (B) B_4C e (C) a nova fase.
- (c) Imagem de raios X a partir do elemento alumínio indica que a fase (C) contém esse elemento.

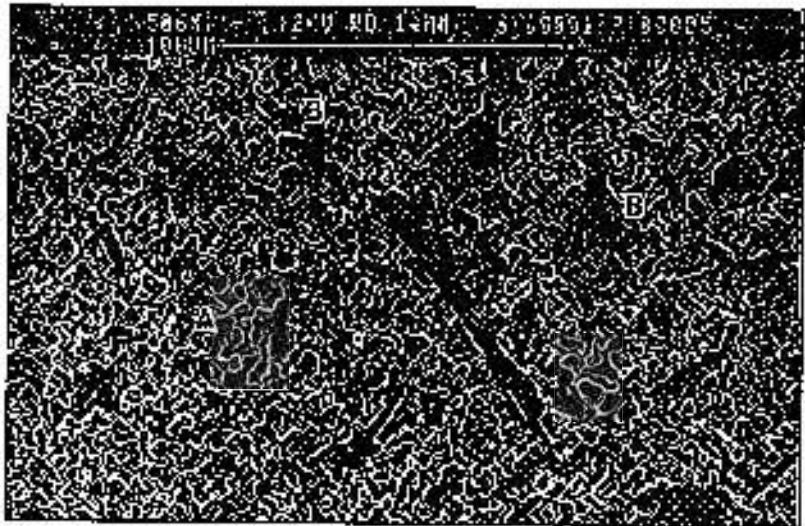
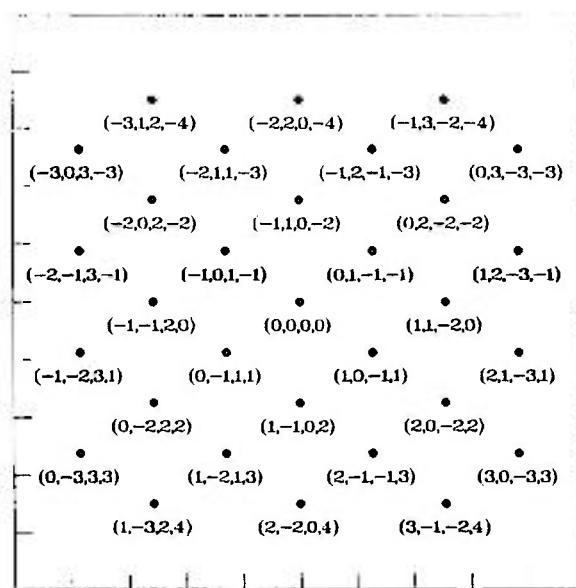


Figura 16 - Superfície de amostra contendo 6% em peso de B_4C pó B sinterizada a $1700^\circ C$.

4.2.3.3- Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização microestrutural através de MET foi de fundamental importância neste estudo, uma vez que, a difração eletrônica de área selecionada permite identificar fases minoritárias, não detectáveis por difração de raios X. Foram selecionadas duas amostras, 6% em peso de B₄C pó A sinterizada a 1750°C e outra contendo 2,5% em peso de B₄C pó A sinterizada a 1800°C. A identificação das estruturas cristalinas e orientações cristalográficas das fases presentes foi realizada com o auxílio do programa DIFPAT*. Identificou-se a presença da alumina, carbeto de boro e a fase (C) como sendo Al₃BO₆ (boreto de alumínio) com estrutura ortorrômbica, cujos parâmetros de rede são: a= 9,51Å, b= 8,11Å e c= 4,29Å. Nas Figuras de 17 a 20 são apresentados alguns exemplos dos padrões de difração eletrônica observados. O boreto de alumínio identificado neste trabalho não coincide com os obtidos em outros trabalhos^[40,63].

* Programa que gera dados e diagramas de difração eletrônica, desenvolvido por Graham Carpenter e Laris Benkins nos laboratórios metalúrgicos CANMET, OTTAWA-Canadá.



Expected phase:

Negative #:

a = 4.76
b = 4.76
c = 12.96

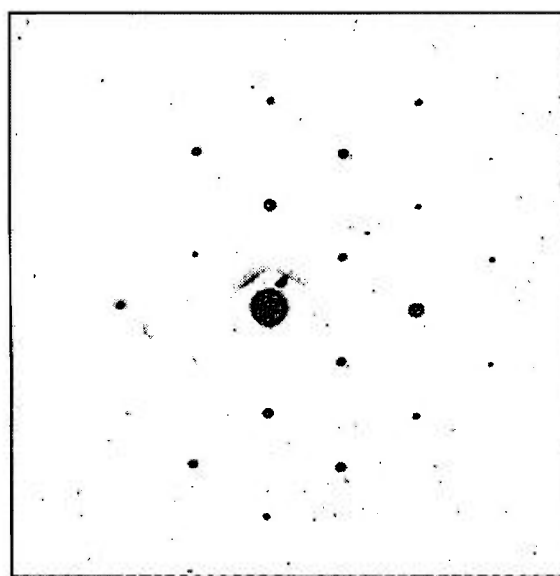
alpha = 90.00
beta = 90.00
gamma = 120.00

Zone axis :

[-1, 1, 0, 1]

Forbidden Refl:
rhombohedral

Camera Constant:
18.30

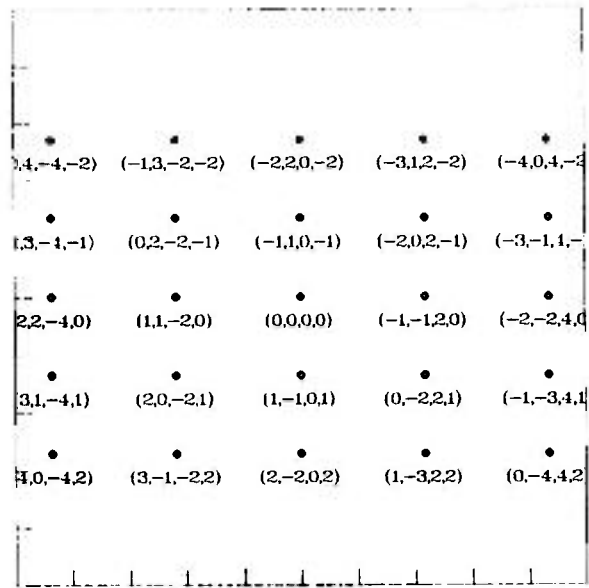


Al_2O_3

$\vec{B} = [-1, 1, 0, 1]$

Figura 17 - (a) Diagrama de difração de Al_2O_3 obtido através do programa DIFPAT ($\vec{B} = -1, 1, 0, 1$)

(b) Diagrama de difração de Al_2O_3 obtido em amostra contendo 6% em peso de B_4C pó A sinterizada a 1750°C . (Negativo de imagem digitalizada)



Expected phase:

Negative #:

a = 5.61
b = 5.61
c = 12.07

alpha = 90.00
beta = 90.00
gamma = 120.00

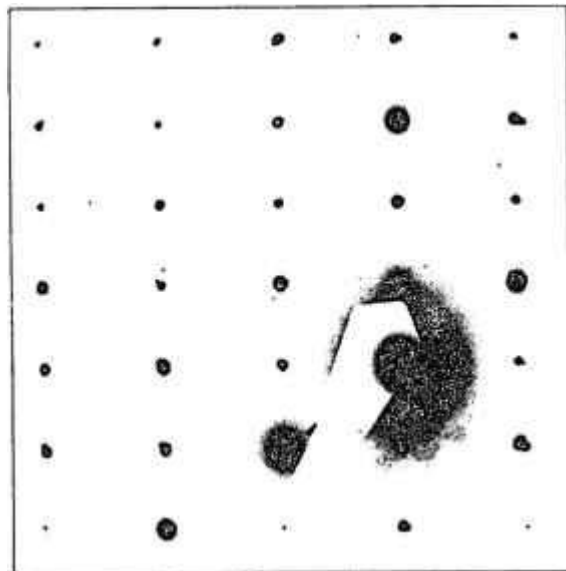
Zone axis :

[1, -1, 0, -2]

Forbidden Refl:

hcp

Camera Constant:
18.30

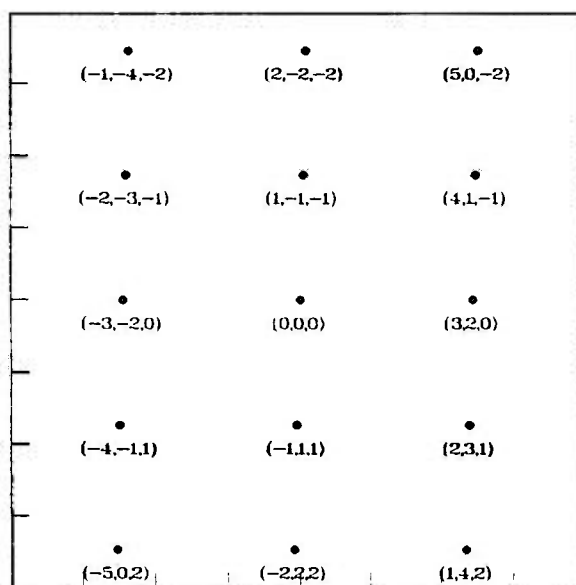


B_4C

$\vec{B} = [1, -1, 0, -2]$

Figura 18 - (a) Diagrama de difração de Al_2O_3 obtido através do programa DIFPAT ($\vec{B} = 1, -1, 0, -2$)

(b) Diagrama de difração de Al_2O_3 obtido em amostra contendo 6% em peso de B_4C pó A sinterizada a $1750^\circ C$. (Negativo de imagem digitalizada)



Expected phase:

Negative #:

a = 9.51

b = 8.11

c = 4.29

alpha = 90.00

beta = 90.00

gamma = 90.00

Zone axis :

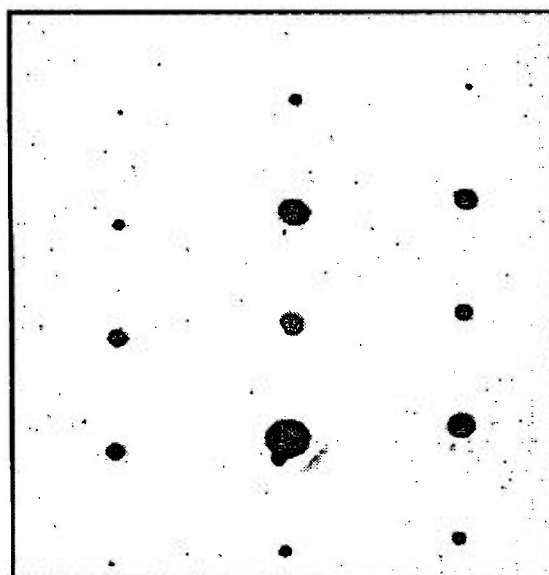
[-2, 3, -5]

Forbidden Refl:

none

Camera Constant:

18.30

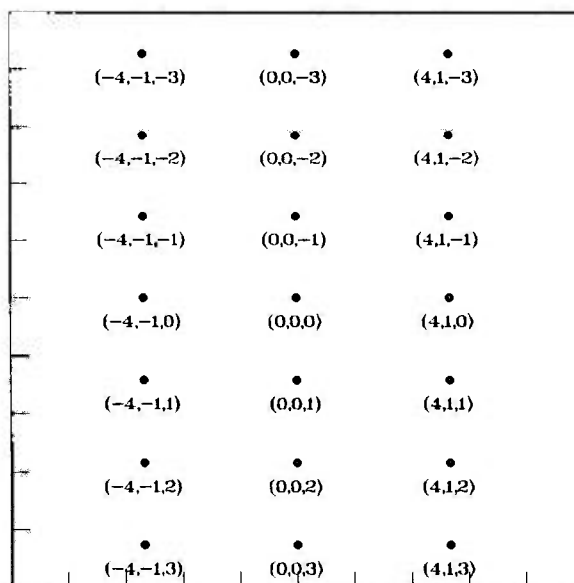


Al_3BO_6

$\vec{B} = [-2, 3, -5]$

Figura 19 - (a) Diagrama de difração de Al_3BO_6 obtido através do programa DIFPAT ($\vec{B} = -2, 3, -5$)

(b) Diagrama de difração de Al_3BO_6 obtido em amostra contendo 6% em peso de B_4C pó A sinterizada a 1750°C . (Negativo de imagem digitalizada)



Expected phase:

Negative #:

a = 9.51

b = 8.11

c = 4.29

alpha = 90.00

beta = 90.00

gamma = 90.00

Zone axis :

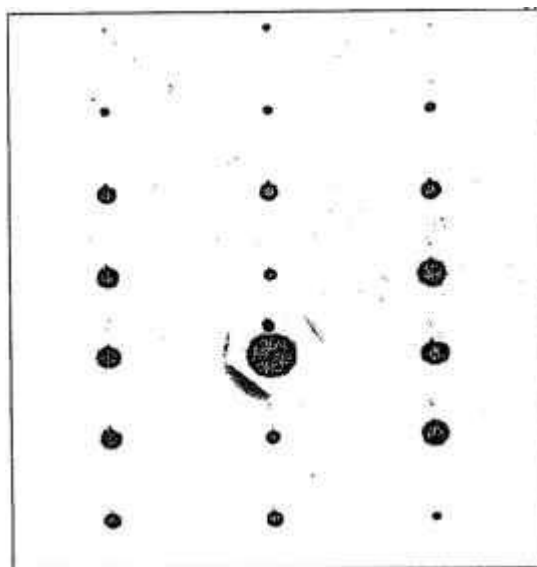
[-1, 4, 0]

Forbidden Refl:

none

Camera Constant:

18.30



Al_3BO_6

$\vec{B} = [-1, 4, 0]$

Figura 20 - (a) Diagrama de difração de Al_3BO_6 obtido através do programa DIFPAT ($\vec{B} = -1, 4, 0$)

(b) Diagrama de difração de Al_3BO_6 obtido em amostra contendo 2,5% em peso de B_4C pó A sinterizada a 1800°C . (Negativo de imagem digitalizada)

4.3- SINTERIZAÇÃO COM TRATAMENTO DO GÁS ARGÔNIO

Neste ítem são apresentados os resultados das sinterizações no forno Nuken e atmosfera de argônio tratado.

4.3.1- Perda de massa

Os gráficos de perda de massa das amostras sinterizadas em forno com resistência de grafite são apresentados na Figura 21 para cada pó de B_4C . Amostras contendo 1; 2,5 e 6% em peso de B_4C pós A, B e C sinterizadas até $1730^\circ C$ apresentaram comportamentos semelhantes. Essas curvas mostram que a perda de massa está mais relacionada com a concentração de B_4C do que com o tamanho das partículas. A perda de massa para a alumina pura foi abaixo de 1% para todas temperaturas, enquanto que para as composições observa-se perdas superiores. A oxidação do B_4C quando compactado pode se iniciar a temperatura de aproximadamente $1000^\circ C$, apesar de utilizar sistema de tratamento do gás argônio durante as sinterizações, oxigênio pode não ter sido totalmente eliminado propiciando a formação de $B_2O_3(g)$ e $CO(g)$. A temperatura de $1780^\circ C$, observa-se redução na perda de massa para composições contendo pós A e B, essas composições apresentaram valores de densidades superior as composições sinterizadas a $1730^\circ C$. Para as composições contendo pó C, observa-se que as perdas de massa aumentaram para todas temperaturas, provavelmente devido ao pequeno tamanho de partículas do pó C. A adaptação do sistema de tratamento de gás minimizou a perda de material.

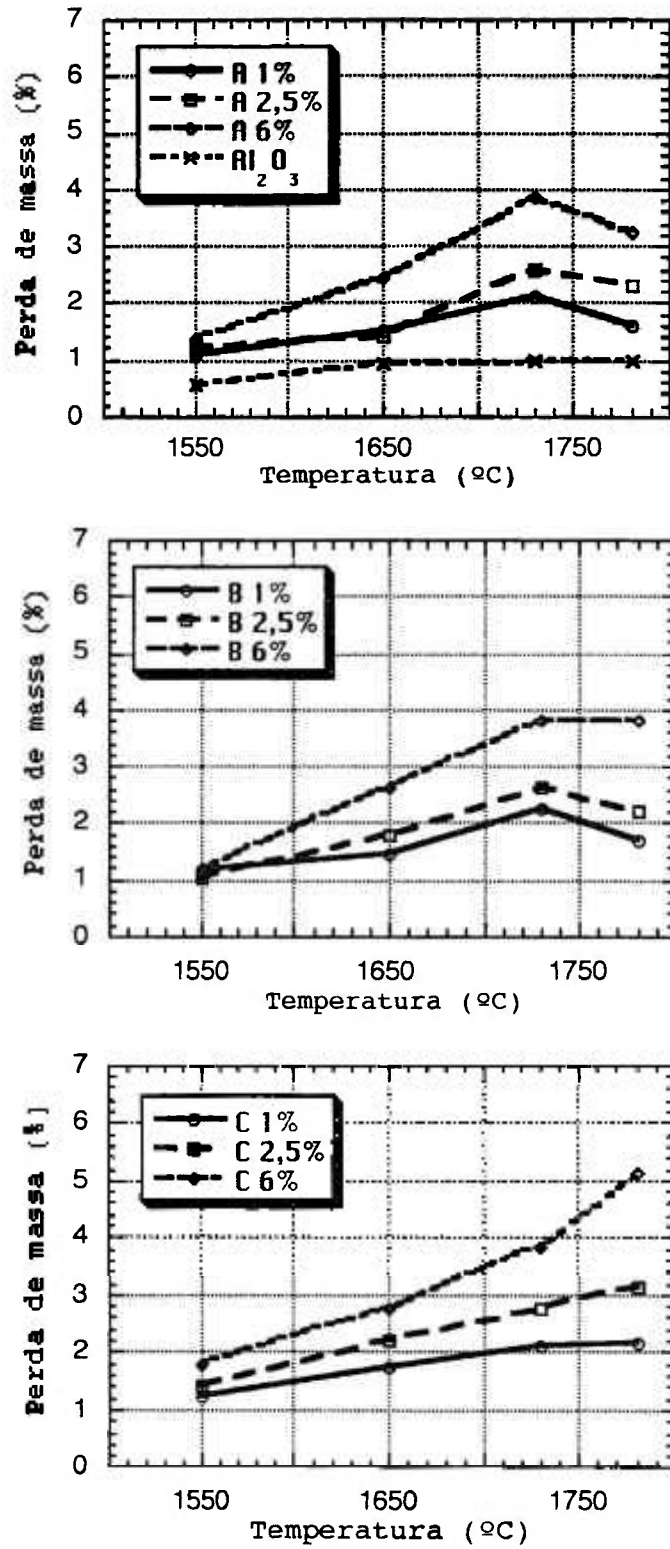


Figura 21 - Curvas de perda de massa das amostras contendo 1, 2,5 e 6% em peso de B₄C pós A, B e C, sinterizadas de 1550° a 1780°C, com sistema de tratamento do gás argônio.

4.3.2- Densidade

Na Tabela 13 são apresentadas as densidades teóricas e relativas das composições sinterizadas no forno NUKEN utilizando sistema de tratamento argônio. O compósito não atingiu densidades próximas à teórica com a adição de carbeto de boro. A alumina pura, material de referência, apresentou comportamento consistente com o previsto, isto é, a densidade aumentou com a temperatura, atingindo densidade máxima de 99,2% dt a 1650°C, enquanto que a 1780°C a densidade foi de 97,5% dt, nessa temperatura observou-se crescimento exagerado de grãos, que é um fenômeno típico da sinterização da alumina pura a temperaturas elevadas, esse efeito pode ser observado na Figura 22.

O efeito do B₄C sobre a densificação da matriz de alumina foi bastante acentuado, mesmo em pequenas adições. Pode-se observar por exemplo, a amostra contendo 1% em peso de B₄C pó A sinterizada a 1550°C, a densidade foi 81,2% dt, enquanto que a alumina pura foi 95,1% dt. A mesma composição A sinterizada a 1780°C atingiu 93,6% dt.

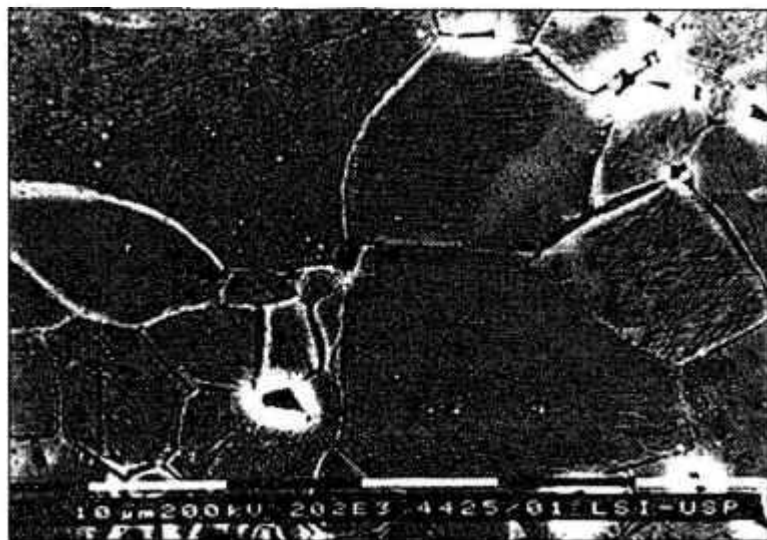


Figura 22 - Superfície polida e atacada de alumina pura sinterizada a 1780°C

Tabela 13 - Densidade relativa das misturas obtidas nas condições de sinterização estudadas.

B₄C		A (44-53μm)			B (<44μm)			C (1-7μm)		
composição (% peso)	Al ₂ O ₃ pura	1	2,5	6	1	2,5	6	1	2,5	6
densidade teórica (g/cm ³)	3,98	3,96	3,92	3,84	3,96	3,92	3,84	3,96	3,92	3,84
1550 °C	95,1	81,2	75,8	72,4	78,5	73,2	69,5	73,8	65,8	64,6
1650 °C	99,2	89,6	87,6	85,1	87,7	83,6	79,5	79,1	77,7	75,7
1730 °C	98,6	88,4	84,2	77,8	84,1	79,0	73,2	80,6	73,9	67,4
1780 °C	97,5	93,6	92,0	87,0	91,6	87,3	81,6	82,2	78,4	75,0

Para as composições sinterizadas a 1550°C, as densidades máxima e mínima obtidas foram 81,6% dt e 64,6% dt respectivamente, sabe-se que a temperatura de 1550°C para sinterizar alumina sem aditivos é baixa para se obter altas densidades. A elevação da temperatura para 1780°C promove o aumento das densidades de todas composições observando-se no entanto que o aumento da concentração e tamanho de partícula de B₄C menores conduzem a redução da densidade. RADFORD^[63] considerou essa redução como sendo resultado da oxidação do B₄C, o óxido de boro produzido, recobriria as partículas de alumina promovendo uma redução prematura na sua superfície ativa e diminuindo a sinterabilidade.

Conhecendo-se o comportamento do B₄C frente à oxidação essa é uma explicação razoável para a redução na densidade, entretanto, sinterizações conduzidas na presença de fase líquida facilita o transporte de material, auxiliando na densificação, desde que se tenha apreciável quantidade de fase líquida, solubilidade do sólido no líquido e molhamento do sólido pelo líquido.

As densidades das composições referentes às misturas contendo pó C foram praticamente as mais baixas para todas condições, obtendo-se densidade máxima de 82,2%dt, referente a composição 1% sinterizada a 1780°C, e mínima de 64,6%dt referente a composição 6% sinterizada a 1550°C. Estes resultados confirmam a conclusão de RADFORD^[63], em que a utilização de pós de B₄C mais finos resultam em densidades mais baixas. É importante lembrar que as partículas de B₄C apresentam uma camada de óxido de boro na superfície, que é uma impureza intrínseca resultante do processo de obtenção do mesmo. Observando-se a Tabela 10, verifica-se que os teores originais de óxido de boro dos pós A, B e C são significativos, 0,05, 0,06 e 0,09% respectivamente, e que o teor de óxido aumenta com a redução do tamanho de partícula. Amostras contendo pó C apresentaram microestruturas mais heterogêneas com regiões com crescimento de grão exagerado. Esses fatores podem justificar as baixas densidades das composições contendo pó C.

Apesar de algumas flutuações, fica claramente demonstrado que a densificação é fortemente dependente da concentração e tamanho de partícula do B₄C. Tanto a sugestão de RADFORD, que o óxido de boro inibe a densificação da alumina, como WEISER^[59] e outros pesquisadores, que analisaram o efeito de inclusões não sinterizáveis em matriz cerâmica como geradoras de tensões podem contribuir para a redução da densidade, entretanto os mecanismos pelos quais esses efeitos ocorrem deverão ser melhor estudados.

4.3.3- Caracterização microestrutural

4.3.3.1- Difração de raios X

Foi realizada difratometria de raios X em amostras contendo 6% em peso de B₄C pós A, B e C sinterizadas a 1730°C e 1780°C. Os difratogramas são apresentados nas Figuras 23 e 24. As amostras sinterizadas a 1730°C apresentaram as fases α -Al₂O₃, B₄C e alguns picos não identificados, a intensidade dos picos de modo geral não são significativamente alterados pelo tamanho de partícula do B₄C. É importante mencionar que outras fases podem se encontrar abaixo do limite de detecção do método.

4.3.3.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Observando-se as curvas de perda de massa (Fig.21), das composições sinterizadas a 1780°C, nota-se que a perda para composições contendo B₄C pós A e B foram menores. Assim, selecionou-se amostra contendo 6% em peso de B₄C pó B para observação em MEV. Nota-se que nessa temperatura o B₄C começa a perder sua forma original, Figura 25(a); observa-se também fortes ligações com a matriz de alumina. Utilizando-se imagem de raios X a partir do elemento alumínio, Figura 25(b), detectou-se que o grão 3 da Figura 25(a) apresenta alumínio. Pode-se concluir que esse fato está relacionado com a alta temperatura de sinterização e não com a concentração de B₄C pois, as composições sinterizadas a 1730°C não apresentaram esse comportamento, como pode ser observado nas Figuras de 27 a 36. A análise de fratura dessa amostra revelou que os grãos de alumina sofrem fratura intergranular, enquanto que o B₄C sofre fratura intragranular (Figura 26), o que indica forte ligação dos grãos contendo boro e a matriz de alumina.

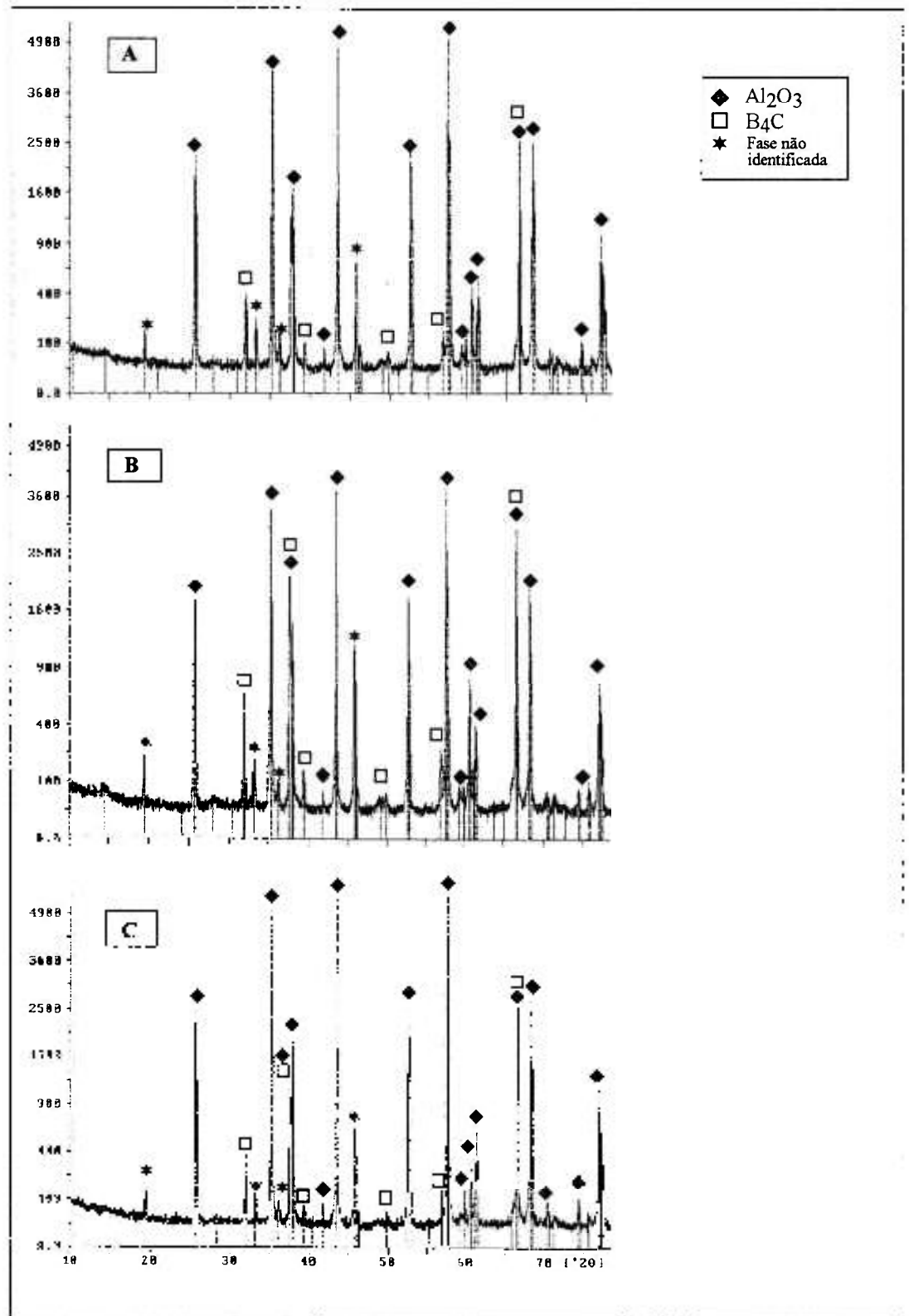


Figura 23 - Difratomogramas de raios X das amostras contendo 6% em peso de B_4C (pós A, B e C) sinterizadas a 1730°C .

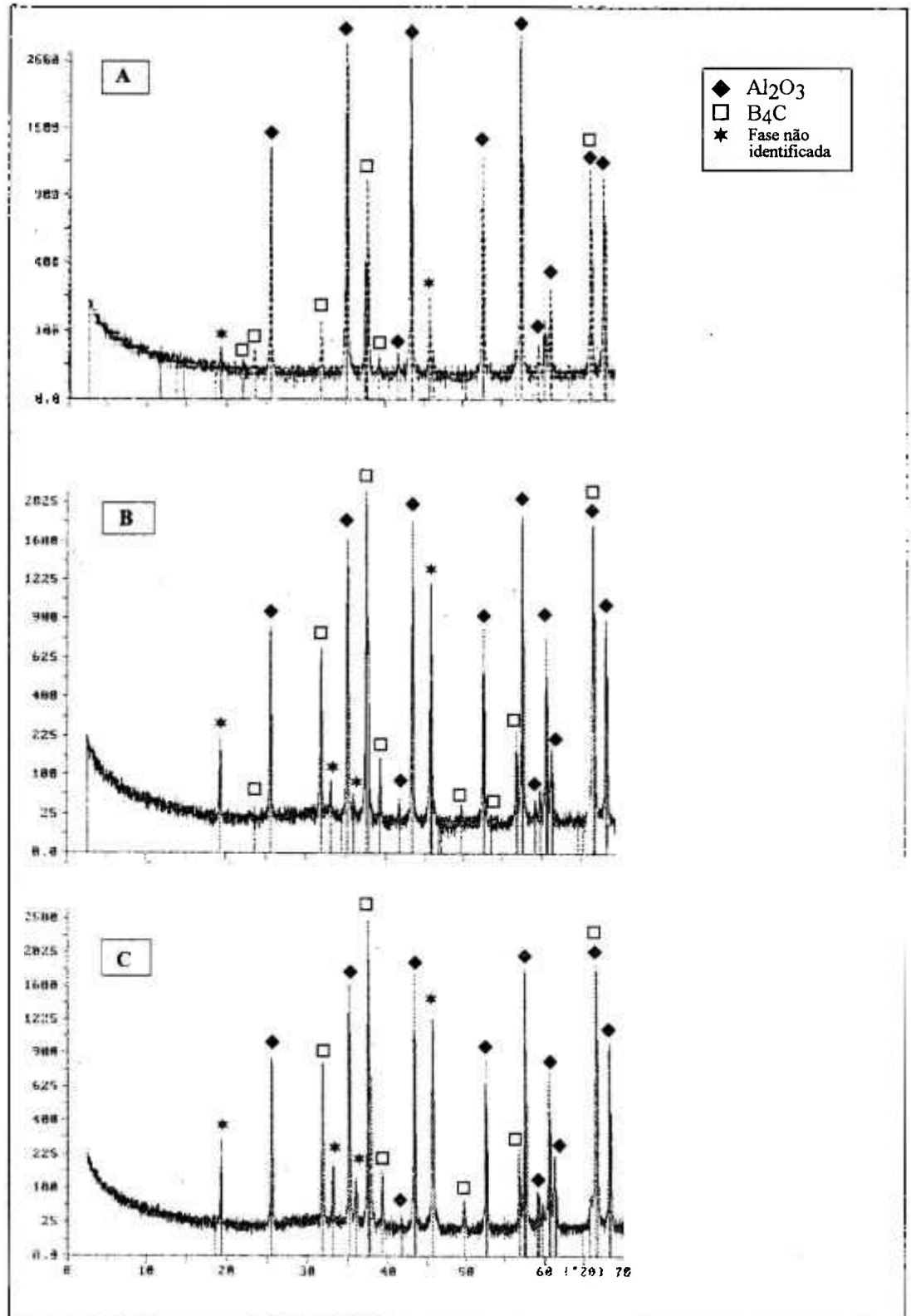


Figura 24 - Difratomogramas de raios X de amostras contendo 6% em peso de B_4C (pós A, B e C) sinterizadas a 1780°C



Figura 25 - Micrografias de amostra contendo 6% em peso de B_4C pó B sinterizada a $1780^\circ C$.

- (a) Imagem a partir de elétrons retroespalhados
- (b) Imagem de raios X do elemento alumínio

As amostras sinterizadas em forno com resistência de grafite não foram caracterizadas por MET, o que possibilitaria a análise de outras fases, porém, por semelhança com os resultados obtidos para amostras sinterizadas a 1750° e 1800°C em forno de resistência de tungstênio e atmosfera de argônio sem tratamento, pode-se inferir que o grão 3 da Figura 25(a) é de Al_3BO_6 já que possui tonalidade próxima a do B_4C quando observado a partir de elétrons retroespalhados, sendo também detectada a presença do elemento alumínio, Figura 25(b).

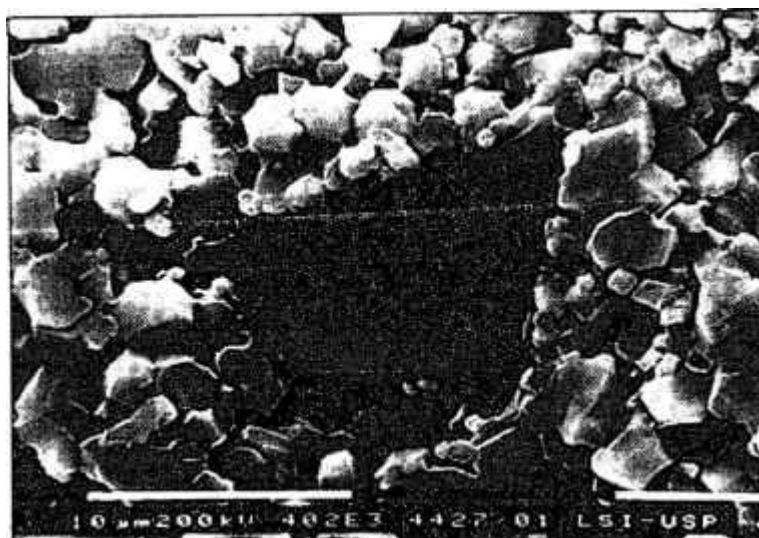


Figura 26- Micrografia de superfície de fratura de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$, amostra contendo 6% em peso de B_4C pó B sinterizada a 1780°C.

4.3.3.3- Crescimento de grão

Para análise do desenvolvimento microestrutural observou-se alumina pura e com adições de B₄C, da série sinterizada a 1730°C.

Antes de iniciar a análise da influência do B₄C no crescimento de grão da matriz de alumina, alguns comentários sobre o crescimento de grão da alumina pura são necessários, pois foi o material de referência neste estudo. A alumina utilizada neste estudo mostrou-se bastante pura, com teor de magnésio de 0,01%, que corresponde a aproximadamente 0,02% de MgO. É conhecido que o magnésio evita o crescimento anormal de grão e diminui a velocidade de crescimento dos mesmos.

Na Figura 27c é apresentada a microestrutura da alumina pura sinterizada a 1730°C. A alumina apresenta comportamento coerente com a literatura, crescimento anormal de grão e porosidade intergranular, lembrando que gases podem ser retidos dentro dos poros limitando a densificação. O estudo realizado por COBLE^[55], observou o mesmo comportamento, entretanto não relata se a atmosfera de argônio alterou o tamanho de grão.

Na Figura 27a é apresentado o histograma de distribuição de tamanho de grão da alumina pura. Este histograma é o resultado da contagem de 310 grãos. O tamanho médio de grão é 3,32 μm .

Comparando-se as micrografias da alumina pura com as da amostra contendo 1% em peso de B₄C pó A, (Figura 28c) observa-se a influência do B₄C sobre a microestrutura da alumina, em que o tamanho médio de grão é reduzido para 1,26 μm , e a microestrutura torna-se mais homogênea.

Nas misturas contendo B₄C, pós A e B observa-se pequena variação no tamanho médio de grão da alumina, indicando que o aumento da concentração de B₄C apresenta pouca influência. Verifica-se também que o tamanho médio de grão da alumina

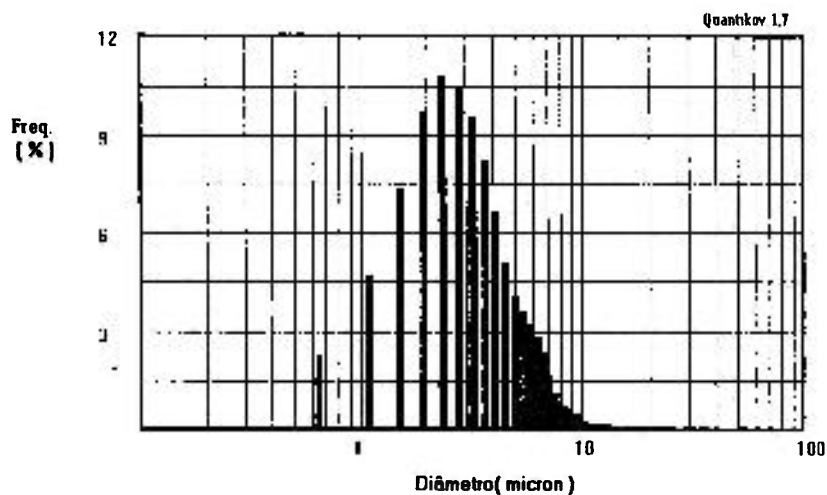
aumenta com a redução do tamanho das partículas de B₄C. A Tabela 14 apresenta os resultados do tamanho médio de grão de todas amostras e os respectivos fatores de forma.

Amostras contendo o pó C apresentaram tamanho médio de grão levemente superior as demais composições, nota-se também que para as composições C o desvio padrão foi maior, evidenciando microestrutura heterogênea, como pode ser observado nas Figuras 34c, 35c e 36c. Pode-se também observar que as partículas de B₄C apresentam fortes ligações com a matriz de alumina, provavelmente devido ao pequeno tamanho das partículas de B₄C. O fator de forma da alumina foi de 0,56, revelando crescimento anormal de grão de alumina. Amostras contendo B₄C, o fator de forma variou de 0,71 a 0,92, favorecendo uma microestrutura mais homogênea. A microestrutura ideal de pastilhas de veneno queimável deve ser um balanço entre a integridade estrutural e o inchamento provocado pelo desprendimento de gás durante sua aplicação.

É importante salientar que na literatura levantada não foram encontrados trabalhos que relacionem tamanho de grão da matriz de alumina com a adição do B₄C, desta forma, não se tem dados para comparar com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 14- Resultados da determinação de tamanho médio de grão e fator de forma (F) das amostras sinterizadas a 1730°C.

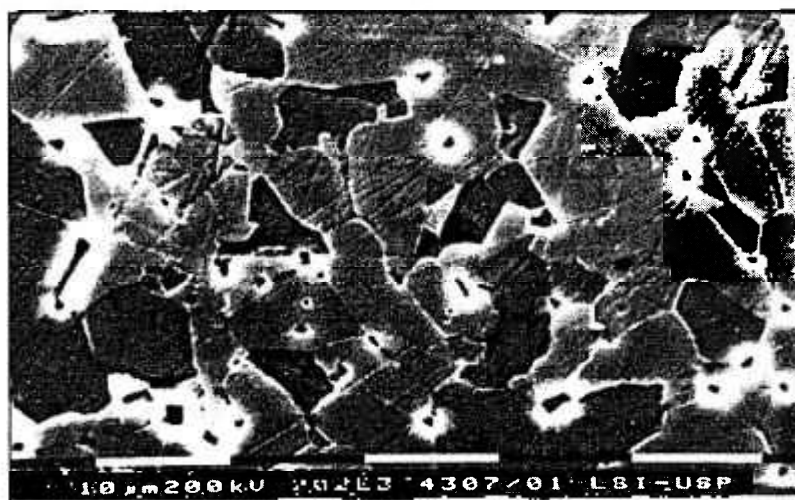
AMOSTRA	TAMANHO MÉDIO DE GRÃO (μm)	FATOR DE FORMA (F)
Al ₂ O ₃ pura	3,32 \pm 2,00	0,56
A-1	1,26 \pm 0,63	0,92
A-2,5	1,15 \pm 0,61	0,91
A-6	1,42 \pm 0,63	0,79
B-1	1,43 \pm 0,51	0,73
B-2,5	1,28 \pm 0,52	0,78
B-6	1,75 \pm 0,77	0,81
C-1	1,99 \pm 1,31	0,77
C-2,5	1,57 \pm 0,84	0,71
C-6	1,24 \pm 0,45	0,72



Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
classe	Quantidade	freqüência		
1	11	11	largura média (micron)	4,32
2	11	11	desvio padrão da largura(micron)	2,74
3	11	11	Área média (micron2)	11,81
4	11	11	desvio padrão da área(micron2)	16,48
5	11	11	perímetro médio (micron)	14,85
6	11	11	desvio padrão do perímetro(micron)	9,7
7	11	11	maior área (micron2)	136,5
8	11	11	menor área (micron2)	84
9	11	11	diâmetro médio (micron)	3,32
10	11	11	desvio padrão do diâmetro(micron)	2
11	11	11	total de elementos processados	310
12	11	11	Área processada/área total (%)	50,44
13	11	11		
14	11	11		
15	11	11		
16	11	11		
17	11	11		
18	11	11		
19	11	11		
20	11	11		
21	11	11		
22	11	11		
23	11	11		
24	11	11		
25	11	11		
26	11	11		
27	11	11		
28	11	11		
29	11	11		
30	11	11		
31	11	11		
32	11	11		
33	11	11		
34	11	11		
35	11	11		
36	11	11		
37	11	11		
38	11	11		
39	11	11		
40	11	11		
41	11	11		
42	11	11		
43	11	11		
44	11	11		
45	11	11		
46	11	11		
47	11	11		
48	11	11		
49	11	11		
50	11	11		
51	11	11		
52	11	11		
53	11	11		
54	11	11		
55	11	11		
56	11	11		
57	11	11		
58	11	11		
59	11	11		
60	11	11		
61	11	11		
62	11	11		
63	11	11		
64	11	11		
65	11	11		
66	11	11		
67	11	11		
68	11	11		
69	11	11		
70	11	11		
71	11	11		
72	11	11		
73	11	11		
74	11	11		
75	11	11		
76	11	11		
77	11	11		
78	11	11		
79	11	11		
80	11	11		
81	11	11		
82	11	11		
83	11	11		
84	11	11		
85	11	11		
86	11	11		
87	11	11		
88	11	11		
89	11	11		
90	11	11		
91	11	11		
92	11	11		
93	11	11		
94	11	11		
95	11	11		
96	11	11		
97	11	11		
98	11	11		
99	11	11		
100	11	11		

Parâmetros estereométricos	
método de Saltykov (distribuição plana)	
relação Sv (1/micron)	51
intercepto médio (micron)	3,925

(b)

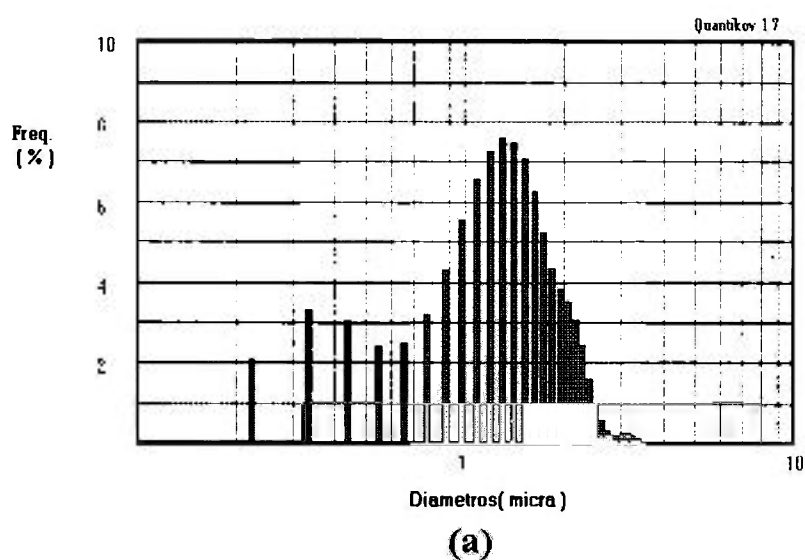


(c)

Figura 27 - (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina pura sinterizada a 1730°C.

(b) Tabela de resultados do processamento.

(c) Micrografia de região representativa da amostra.



Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
classe	Diametro	frecuencia		
1	0.975	1	largura média (micron)	1.41
2	1.050	1	desvio padrão da largura(micron)	1.11
3	1.125	1	área média (micron2)	1.55
4	1.200	1	desvio padrão da área(micron2)	1.34
5	1.275	1	perímetro médio (micron)	5.16
6	1.350	1	desvio padrão do perímetro(micron)	2.9
7	1.425	1	maior área (micron2)	8.94
8	1.500	1	menor área (micron2)	0.1
9	1.575	1	diâmetro médio (micron)	1.78
10	1.650	1	desvio padrão do diâmetro(micron)	0.1
11	1.725	1	total de elementos processados	305
12	1.800	1	Área processada/área total (%)	46.43
13	1.875	1	Parâmetros estereométricos	
14	1.950	1	método de Salykov (distribuição tridimensional)	
15	2.025	1	relação Sv (1/micron)	1.545
16	2.100	1	intercepto médio (micron)	1.295
17	2.175	1		
18	2.250	1		

(b)

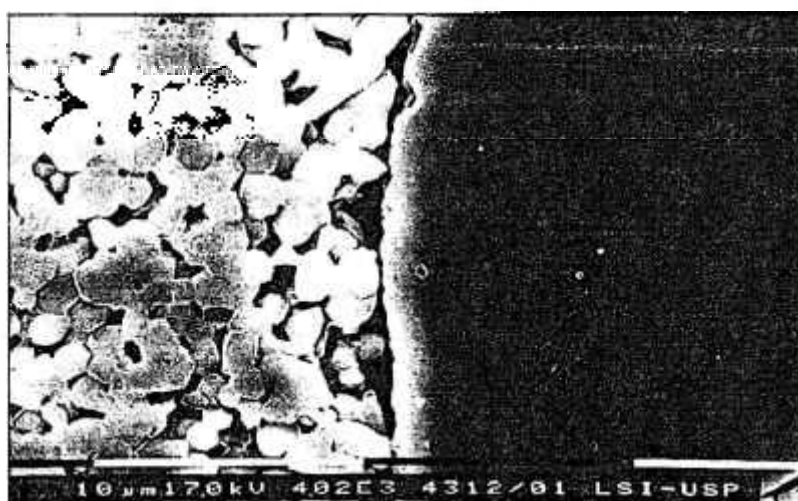
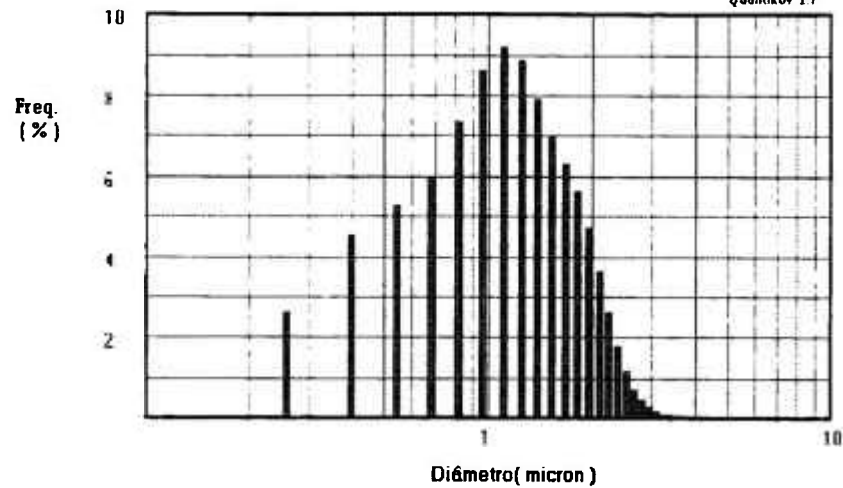
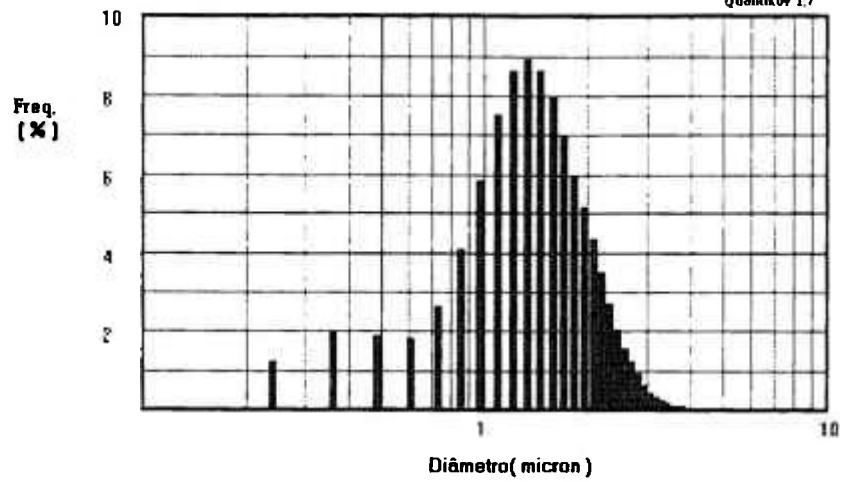


Figura 28 - (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina em amostra contendo 1% em peso de B₄C pó A.
 (b) Tabela de resultados do processamento
 (c) Micrografia de região representativa da amostra, com partícula de B₄C.



(a)

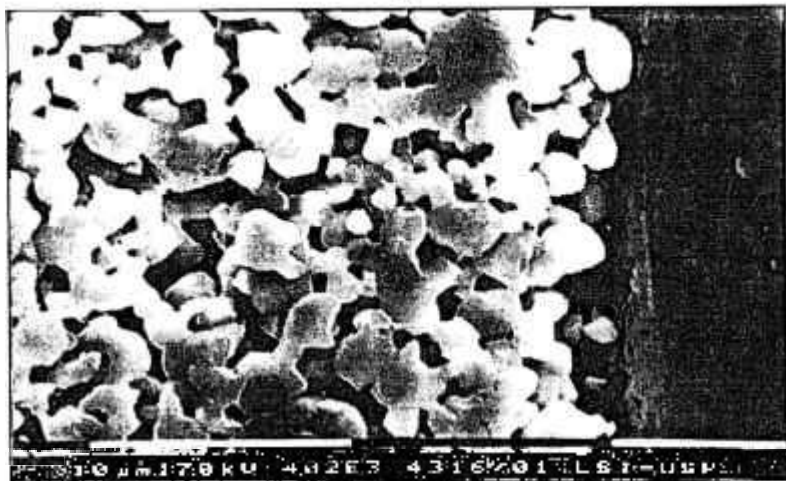
Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
diâmetro	Quantidade	Porcentagem	largura média (micron)	1.11
0.2	0.111	0.001	desvio padrão da largura(micron)	0.8
0.3	0.222	0.002	area média (micron ²)	1.24
0.4	0.333	0.003	desvio padrão de área(micron ²)	1.25
0.5	0.444	0.004	perímetro médio (micron)	4.71
0.6	0.555	0.005	desvio padrão do perímetro(micron)	2.82
0.7	0.666	0.006	maior área (micron ²)	15.02
0.8	0.777	0.007	menor área (micron ²)	0.1
0.9	0.888	0.008	diâmetro médio (micron)	1.14
1.0	0.999	0.009	desvio padrão do diâmetro(micron)	0.7
1.1	1.110	0.010	total de elementos processados	482
1.2	1.221	0.011	Área processada/área total (%)	40.03
1.3	1.332	0.012		
1.4	1.443	0.013		
1.5	1.554	0.014		
1.6	1.665	0.015		
1.7	1.776	0.016		
1.8	1.887	0.017		
1.9	1.998	0.018		
2.0	2.109	0.019		
2.1	2.220	0.020		
2.2	2.331	0.021		
2.3	2.442	0.022		
2.4	2.553	0.023		
2.5	2.664	0.024		
2.6	2.775	0.025		
2.7	2.886	0.026		
2.8	2.997	0.027		
2.9	3.108	0.028		
3.0	3.219	0.029		
3.1	3.330	0.030		
3.2	3.441	0.031		
3.3	3.552	0.032		
3.4	3.663	0.033		
3.5	3.774	0.034		
3.6	3.885	0.035		
3.7	3.996	0.036		
3.8	4.107	0.037		
3.9	4.218	0.038		
4.0	4.329	0.039		
4.1	4.440	0.040		
4.2	4.551	0.041		
4.3	4.662	0.042		
4.4	4.773	0.043		
4.5	4.884	0.044		
4.6	4.995	0.045		
4.7	5.106	0.046		
4.8	5.217	0.047		
4.9	5.328	0.048		
5.0	5.439	0.049		
5.1	5.550	0.050		
5.2	5.661	0.051		
5.3	5.772	0.052		
5.4	5.883	0.053		
5.5	5.994	0.054		
5.6	6.105	0.055		
5.7	6.216	0.056		
5.8	6.327	0.057		
5.9	6.438	0.058		
6.0	6.549	0.059		
6.1	6.660	0.060		
6.2	6.771	0.061		
6.3	6.882	0.062		
6.4	6.993	0.063		
6.5	7.104	0.064		
6.6	7.215	0.065		
6.7	7.326	0.066		
6.8	7.437	0.067		
6.9	7.548	0.068		
7.0	7.659	0.069		
7.1	7.770	0.070		
7.2	7.881	0.071		
7.3	7.992	0.072		
7.4	8.103	0.073		
7.5	8.214	0.074		
7.6	8.325	0.075		
7.7	8.436	0.076		
7.8	8.547	0.077		
7.9	8.658	0.078		
8.0	8.769	0.079		
8.1	8.880	0.080		
8.2	8.991	0.081		
8.3	9.102	0.082		
8.4	9.213	0.083		
8.5	9.324	0.084		
8.6	9.435	0.085		
8.7	9.546	0.086		
8.8	9.657	0.087		
8.9	9.768	0.088		
9.0	9.879	0.089		
9.1	9.990	0.090		
9.2	10.101	0.091		
9.3	10.212	0.092		
9.4	10.323	0.093		
9.5	10.434	0.094		
9.6	10.545	0.095		
9.7	10.656	0.096		
9.8	10.767	0.097		
9.9	10.878	0.098		
10.0	10.989	0.099		
10.1	11.100	0.100		
10.2	11.211	0.101		
10.3	11.322	0.102		
10.4	11.433	0.103		
10.5	11.544	0.104		
10.6	11.655	0.105		
10.7	11.766	0.106		
10.8	11.877	0.107		
10.9	11.988	0.108		
11.0	12.099	0.109		
11.1	12.210	0.110		
11.2	12.321	0.111		
11.3	12.432	0.112		
11.4	12.543	0.113		
11.5	12.654	0.114		
11.6	12.765	0.115		
11.7	12.876	0.116		
11.8	12.987	0.117		
11.9	13.098	0.118		
12.0	13.209	0.119		
12.1	13.320	0.120		
12.2	13.431	0.121		
12.3	13.542	0.122		
12.4	13.653	0.123		
12.5	13.764	0.124		
12.6	13.875	0.125		
12.7	13.986	0.126		
12.8	14.097	0.127		
12.9	14.208	0.128		
13.0	14.319	0.129		
13.1	14.430	0.130		
13.2	14.541	0.131		
13.3	14.652	0.132		
13.4	14.763	0.133		
13.5	14.874	0.134		
13.6	14.985	0.135		
13.7	15.096	0.136		
13.8	15.207	0.137		
13.9	15.318	0.138		
14.0	15.429	0.139		
14.1	15.540	0.140		
14.2	15.651	0.141		
14.3	15.762	0.142		
14.4	15.873	0.143		
14.5	15.984	0.144		
14.6	16.095	0.145		
14.7	16.206	0.146		
14.8	16.317	0.147		
14.9	16.428	0.148		
15.0	16.539	0.149		
15.1	16.650	0.150		
15.2	16.761	0.151		
15.3	16.872	0.152		
15.4	16.983	0.153		
15.5	17.094	0.154		
15.6	17.205	0.155		
15.7	17.316	0.156		
15.8	17.427	0.157		
15.9	17.538	0.158		
16.0	17.649	0.159		
16.1	17.760	0.160		
16.2	17.871	0.161		
16.3	17.982	0.162		
16.4	18.093	0.163		
16.5	18.204	0.164		
16.6	18.315	0.165		
16.7	18.426	0.166		
16.8	18.537	0.167		
16.9	18.648	0.168		
17.0	18.759	0.169		
17.1	18.870	0.170		
17.2	18.981	0.171		
17.3	19.092	0.172		
17.4	19.203	0.173		
17.5	19.314	0.174		
17.6	19.425	0.175		
17.7	19.536	0.176		
17.8	19.647	0.177		
17.9	19.758	0.178		
18.0	19.869	0.179		
18.1	19.980	0.180		
18.2	20.091	0.181		
18.3	20.202	0.182		
18.4	20.313	0.183		
18.5	20.424	0.184		
18.6	20.535	0.185		
18.7	20.646	0.186		
18.8	20.757	0.187		
18.9	20.868	0.188		
19.0	20.979	0.189		
19.1	21.090	0.190		
19.2	21.201	0.191		
19.3	21.312	0.192		
19.4	21.423	0.193		
19.5	21.534	0.194		
19.6	21.645	0.195		
19.7	21.756	0.196		
19.8	21.867	0.197		
19.9	21.978	0.198		
20.0	22.089	0.199		
20.1	22.200	0.200		
20.2	22.311	0.201		
20.3	22.422	0.202		
20.4	22.533	0.203		
20.5	22.644	0.204		
20.6	22.755	0.205		
20.7	22.866	0.206		
20.8	22.977	0.207		
20.9	23.088	0.208		
21.0	23.199	0.209		
21.1	23.310	0.210		
21.2	23.421	0.211		
21.3	23.532	0.212		
21.4	23.643	0.213		
21.5	23.754	0.214		
21.6	23.865	0.215		
21.7	23.976	0.216		
21.8	24.087	0.217		
21.9	24.198	0.218		
22.0	24.309	0.219		
22.1	24.420	0.220		
22.2	24.531	0.221		
22.3	24.642	0.222		
22.4	24.753	0.223		
22.5	24.864	0.224		
22.6	24.975	0.225		
22.7	25.086	0.226		
22.8	25.197	0.227		
22.9	25.308	0.228		
23.0	25.419	0.229		
23.1	25.530	0.230		
23.2	25.641	0.231		
23.3	25.752	0.232		
23.4	25.863	0.233		
23.5	25.974	0.234		
23.6	26.085	0.235		
23.7	26.196	0.236		
23.8	26.307	0.237		
23.9	26.418	0.238		
24.0	26.529	0.239		
24.1	26.640	0.240		
24.2	26.751	0.241		



(a)

Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
classe	limite inferior	limite superior		
1	0,000	0,125	largura média (micron)	1,62
2	0,125	0,250	desvio padrão da largura(micron)	78
3	0,250	0,375	área média (micron ²)	1,89
4	0,375	0,500	desvio padrão de área(micron ²)	1,61
5	0,500	0,625	perímetro médio (micron)	5,81
6	0,625	0,750	desvio padrão do perímetro(micron)	2,91
7	0,750	0,875	maior área (micron ²)	11,38
8	0,875	1,000	menor área (micron ²)	01
9	1,000	1,125	diâmetro médio (micron)	1,42
10	1,125	1,250	desvio padrão do diâmetro(micron)	63
11	1,250	1,375	total de elementos processados	284
12	1,375	1,500	Área processada/área total (%)	34,63
13	1,500	1,625		
14	1,625	1,750		
15	1,750	1,875		
16	1,875	2,000		
17	2,000	2,125		
18	2,125	2,250		
19	2,250	2,375		
20	2,375	2,500		
21	2,500	2,625		
22	2,625	2,750		
23	2,750	2,875		
24	2,875	3,000		
25	3,000	3,125		
26	3,125	3,250		
27	3,250	3,375		
28	3,375	3,500		
29	3,500	3,625		
30	3,625	3,750		
31	3,750	3,875		
32	3,875	4,000		
33	4,000	4,125		
34	4,125	4,250		
35	4,250	4,375		
36	4,375	4,500		
37	4,500	4,625		
38	4,625	4,750		
39	4,750	4,875		
40	4,875	5,000		
41	5,000	5,125		
42	5,125	5,250		
43	5,250	5,375		
44	5,375	5,500		
45	5,500	5,625		
46	5,625	5,750		
47	5,750	5,875		
48	5,875	6,000		
49	6,000	6,125		
50	6,125	6,250		
51	6,250	6,375		
52	6,375	6,500		
53	6,500	6,625		
54	6,625	6,750		
55	6,750	6,875		
56	6,875	7,000		
57	7,000	7,125		
58	7,125	7,250		
59	7,250	7,375		
60	7,375	7,500		
61	7,500	7,625		
62	7,625	7,750		
63	7,750	7,875		
64	7,875	8,000		
65	8,000	8,125		
66	8,125	8,250		
67	8,250	8,375		
68	8,375	8,500		
69	8,500	8,625		
70	8,625	8,750		
71	8,750	8,875		
72	8,875	9,000		
73	9,000	9,125		
74	9,125	9,250		
75	9,250	9,375		
76	9,375	9,500		
77	9,500	9,625		
78	9,625	9,750		
79	9,750	9,875		
80	9,875	10,000		

(b)

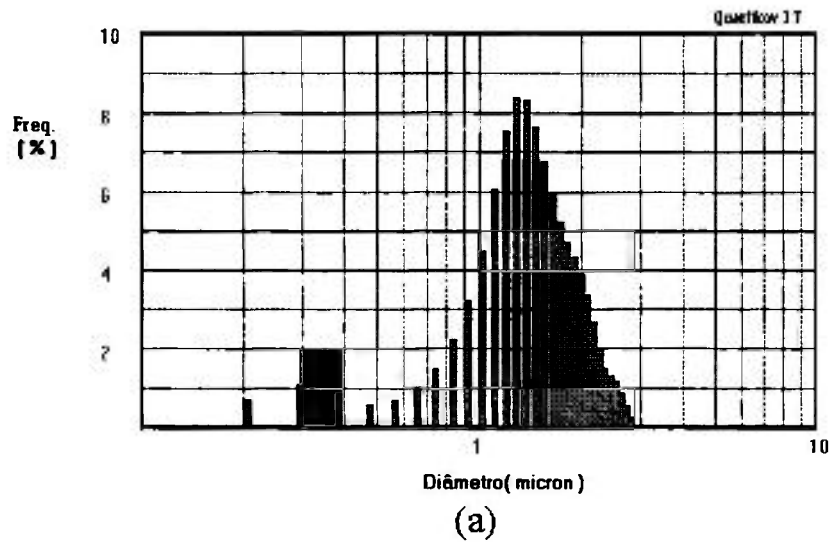


(c)

Figura 30 - (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina em amostra contendo 6% em peso de B_4C pó A.

(b) Tabela de resultados do processamento

(c) Micrografia de região representativa da amostra, com partícula de B_4C .

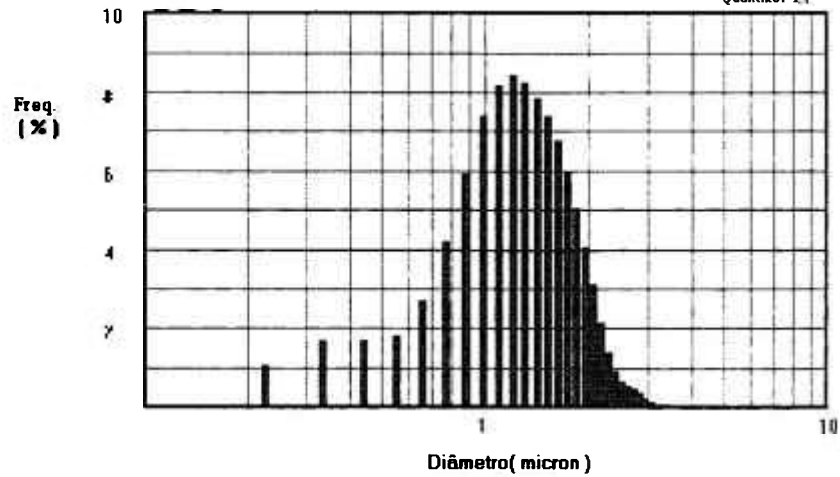


Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
classe	Diâmetro	freqüência		
1	0,200	1	largura média (micron)	1,67
2	0,300	1	desvio padrão de largura(micron)	67
3	0,400	2	área média (micron ²)	1,8
4	0,500	2	desvio padrão de área(micron ²)	1,16
5	0,600	3	perímetro médio (micron)	5,92
6	0,700	4	desvio padrão do perímetro(micron)	2,35
7	0,800	4	maior área (micron ²)	6,24
8	0,900	5	menor área (micron ²)	0,1
9	1,000	7	diâmetro médio (micron)	1,43
10	1,100	7	desvio padrão do diâmetro(micron)	51
11	1,200	6	total de elementos processados	320
12	1,300	5	Área processada/área total (%)	27,08
13	1,400	4		
14	1,500	3		
15	1,600	2		
16	1,700	1		
17	1,800	1		
18	1,900	1		
19	2,000	1		
20	2,100	1		
21	2,200	1		
22	2,300	1		
23	2,400	1		
24	2,500	1		
25	2,600	1		
26	2,700	1		
27	2,800	1		
28	2,900	1		
29	3,000	1		
30	3,100	1		
31	3,200	1		
32	3,300	1		
33	3,400	1		
34	3,500	1		
35	3,600	1		
36	3,700	1		
37	3,800	1		
38	3,900	1		
39	4,000	1		
40	4,100	1		
41	4,200	1		
42	4,300	1		
43	4,400	1		
44	4,500	1		
45	4,600	1		
46	4,700	1		
47	4,800	1		
48	4,900	1		
49	5,000	1		
50	5,100	1		
51	5,200	1		
52	5,300	1		
53	5,400	1		
54	5,500	1		
55	5,600	1		
56	5,700	1		
57	5,800	1		
58	5,900	1		
59	6,000	1		
60	6,100	1		
61	6,200	1		
62	6,300	1		
63	6,400	1		
64	6,500	1		
65	6,600	1		
66	6,700	1		
67	6,800	1		
68	6,900	1		
69	7,000	1		
70	7,100	1		
71	7,200	1		
72	7,300	1		
73	7,400	1		
74	7,500	1		
75	7,600	1		
76	7,700	1		
77	7,800	1		
78	7,900	1		
79	8,000	1		
80	8,100	1		
81	8,200	1		
82	8,300	1		
83	8,400	1		
84	8,500	1		
85	8,600	1		
86	8,700	1		
87	8,800	1		
88	8,900	1		
89	9,000	1		
90	9,100	1		
91	9,200	1		
92	9,300	1		
93	9,400	1		
94	9,500	1		
95	9,600	1		
96	9,700	1		
97	9,800	1		
98	9,900	1		
99	10,000	1		
100	10,100	1		

(b)



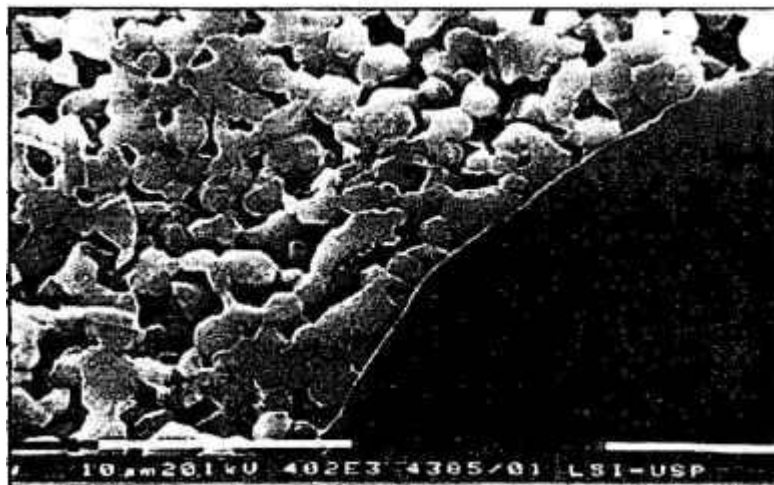
Figura 31- (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina em amostra contendo 1% em peso de B₄C pó B.
 (b) Tabela de resultados do processamento
 (c) Micrografia de região representativa da amostra, com partícula de B₄C.



(a)

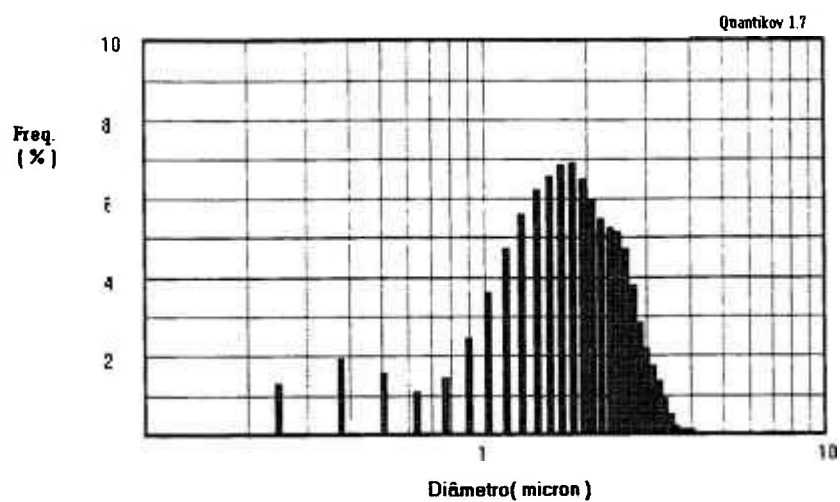
Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
classe	Diâmetro	freqüência		
1	3.383	1	largura média (micron)	7.18
2	3.276	4	desvio padrão da largura(micron)	6.1
3	3.163	1	área média (micron ²)	7.7
4	3.056	1	desvio padrão da área(micron ²)	1.1
5	2.947	1	perímetro médio (micron)	5.19
6	2.838	1	desvio padrão do perímetro(micron)	7.38
7	2.729	1	diâmetro médio (micron ²)	8.99
8	2.620	1	menor área (micron ²)	0.1
9	2.511	1	diâmetro médio (micron)	1.28
10	2.402	1	desvio padrão do diâmetro(micron)	4.2
11	2.294	1	total de elementos processados	602
12	2.185	1	Área processada/área total (%)	39.39
13	2.076	1	Parâmetros estereométricos	
14	1.967	1	relação de superfície específica (cm²/cm³)	
15	1.858	1	relação Sv (1/micron)	1.6
16	1.749	1	intercepto média (micron)	1.25
17	1.641	1		
18	1.532	1		
19	1.423	1		
20	1.314	1		
21	1.205	1		
22	1.096	1		
23	0.987	1		
24	0.878	1		
25	0.770	1		
26	0.661	1		
27	0.552	1		
28	0.443	1		
29	0.334	1		
30	0.225	1		

(b)



(c)

Figura 32 - (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina em amostra contendo 2,5 % em peso de B₄C pó B.
 (b) Tabela de resultados do processamento
 (c) Micrografia de região representativa da amostra, com partícula de B₄C.

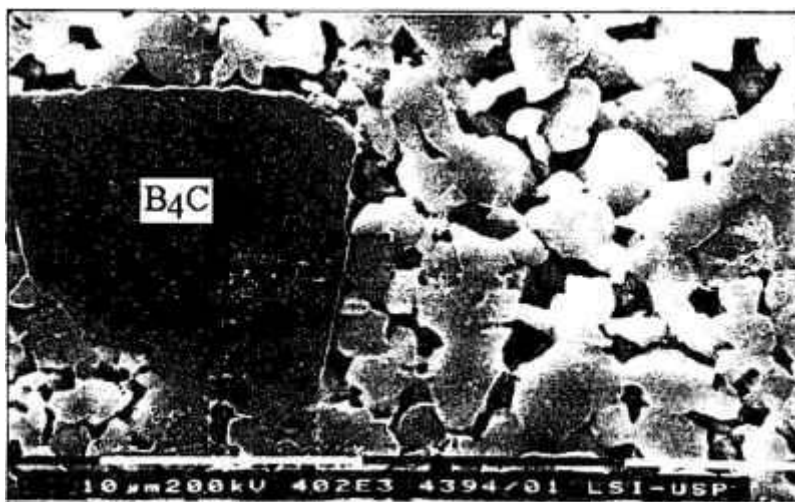


(a)

Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
classe	Diâmetro	freqüência		
1	4.622	1	largura média (micron)	2.06
2	3.903	1	desvio padrão de largura(micron)	95
3	3.772	1	área média (micron ²)	2.87
4	3.642	1	desvio padrão de área(micron ²)	2.16
5	3.511	1	perímetro médio (micron)	7.26
6	3.381	1	desvio padrão do perímetro(micron)	3.37
7	3.250	1	maior área (micron ²)	12.78
8	3.120	1	menor área (micron ²)	01
9	2.989	1	diâmetro médio (micron)	1.75
10	2.859	1	desvio padrão do diâmetro(micron)	77
11	2.728	1	total de elementos processados	237
12	2.597	1	Área processada/área total (%)	36.41
13	2.467	1		
14	2.336	1		
15	2.206	1		
16	2.075	1		
17	1.945	1		
18	1.814	1		
19	1.684	1		
20	1.553	1		
21	1.423	1		
22	1.292	1		
23	1.161	1		
24	1.031	1		
25	0.900	1		
26	0.770	1		
27	0.639	1		
28	0.509	1		
29	0.378	1		
30	0.247	1		

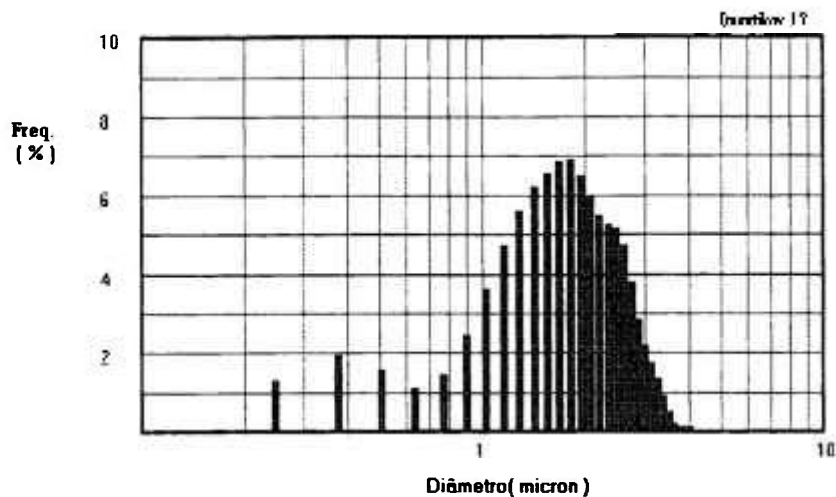
Parâmetros estereométricos	
relação Sv (1/micron)	1.204
intercepto médio (micron)	1.861

(b)



(c)

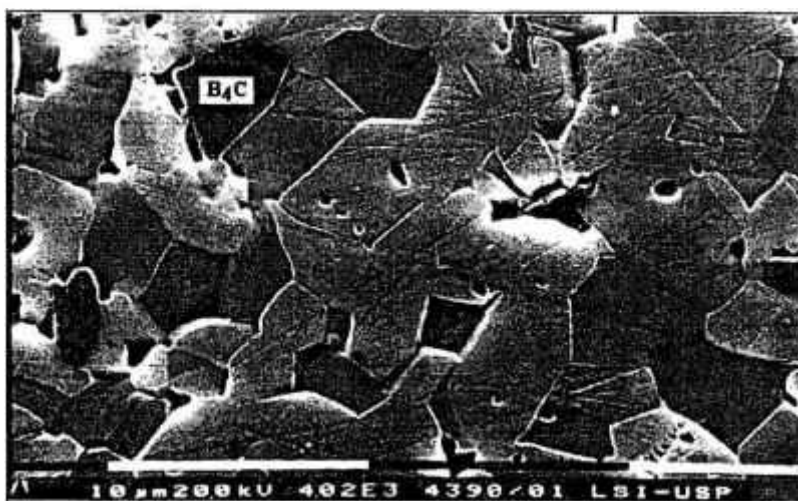
Figura 33- (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina em amostra contendo 6% em peso de B₄C pó B.
 (b) Tabela de resultados do processamento
 (c) Micrografia de região representativa da amostra, com partícula de B₄C.



(a)

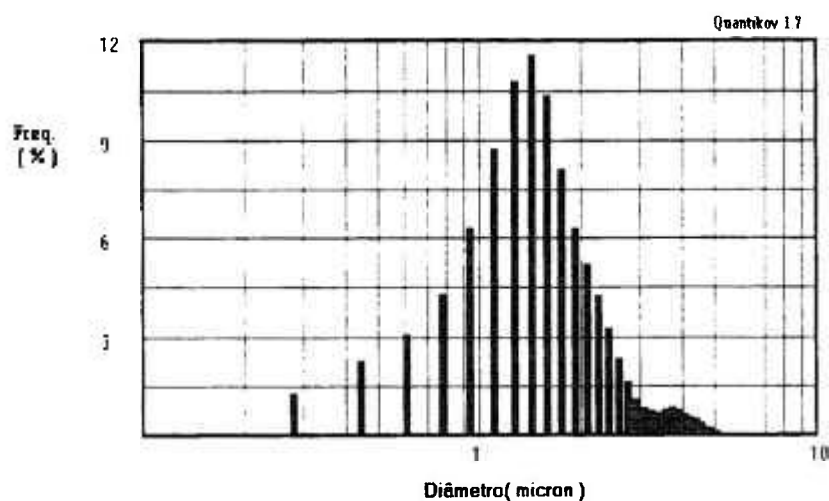
Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
classe	Quantidade	freqüência		
1	1.028	0	largura média (micron)	2.52
2	1.050	0	desvio padrão da largura(micron)	1.83
3	1.062	0	área média (micron ²)	4.46
4	1.074	0	desvio padrão da área(micron ²)	5.94
5	1.086	0	perímetro médio (micron)	8.74
6	1.098	0	desvio padrão do perímetro(micron)	6.32
7	1.110	0	maior área (micron ²)	33.39
8	1.122	0	menor área (micron ²)	01
9	1.134	0	diâmetro médio (micron)	1.99
10	1.146	0	desvio padrão do diâmetro(micron)	1.31
11	1.158	0	total de elementos processados	307
12	1.170	0	Área processada/área total (%)	59.07
13	1.182	0		
14	1.194	0		
15	1.206	0		
16	1.218	0		
17	1.230	0		
18	1.242	0		
19	1.254	0		
20	1.266	0		
21	1.278	0		
22	1.290	0		
23	1.302	0		
24	1.314	0		
25	1.326	0		
26	1.338	0		
27	1.350	0		
28	1.362	0		
29	1.374	0		
30	1.386	0		
31	1.398	0		
32	1.410	0		
33	1.422	0		
34	1.434	0		
35	1.446	0		
36	1.458	0		
37	1.470	0		
38	1.482	0		
39	1.494	0		
40	1.506	0		
41	1.518	0		
42	1.530	0		
43	1.542	0		
44	1.554	0		
45	1.566	0		
46	1.578	0		
47	1.590	0		
48	1.602	0		
49	1.614	0		
50	1.626	0		
51	1.638	0		
52	1.650	0		
53	1.662	0		
54	1.674	0		
55	1.686	0		
56	1.698	0		
57	1.710	0		
58	1.722	0		
59	1.734	0		
60	1.746	0		
61	1.758	0		
62	1.770	0		
63	1.782	0		
64	1.794	0		
65	1.806	0		
66	1.818	0		
67	1.830	0		
68	1.842	0		
69	1.854	0		
70	1.866	0		
71	1.878	0		
72	1.890	0		
73	1.902	0		
74	1.914	0		
75	1.926	0		
76	1.938	0		
77	1.950	0		
78	1.962	0		
79	1.974	0		
80	1.986	0		
81	1.998	0		
82	2.010	0		
83	2.022	0		
84	2.034	0		
85	2.046	0		
86	2.058	0		
87	2.070	0		
88	2.082	0		
89	2.094	0		
90	2.106	0		
91	2.118	0		
92	2.130	0		
93	2.142	0		
94	2.154	0		
95	2.166	0		
96	2.178	0		
97	2.190	0		
98	2.202	0		
99	2.214	0		
100	2.226	0		

(b)



(c)

Figura 34 - (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina em amostra contendo 1% em peso de B₄C pó C.
 (b) Tabela de resultados do processamento
 (c) Micrografia de região representativa da amostra, com partículas de B₄C.

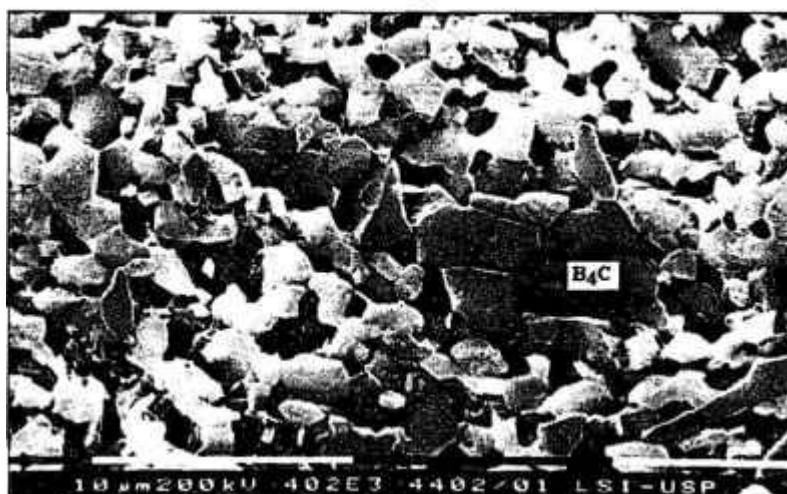


(a)

Distribuição plana			Parâmetros geométricos	
1	5.851	2	largura média (micron)	1.92
2	4.897	1	desvio padrão da largura(micron)	1.16
3	4.732	0	área média (micron ²)	2.49
4	4.508	1	desvio padrão da área(micron ²)	3.02
5	4.403	2	perímetro médio (micron)	6.61
6	4.237	2	desvio padrão do perímetro(micron)	3.95
7	4.072	1	maior área (micron ²)	20.12
8	3.908	4	menor área (micron ²)	0.1
9	3.743	1	diâmetro médio (micron)	1.57
10	3.579	1	desvio padrão do diâmetro(micron)	0.84
11	3.415	1	total de elementos processados	371
12	3.251	2	Área processada/área total (%)	39.86
13	3.087	2		
14	2.923	4		
15	2.759	2		
16	2.595	9		
17	2.431	11		
18	2.267	13		
19	2.103	22		
20	1.939	23		
21	1.775	26		
22	1.611	25		
23	1.447	61		
24	1.283	53		
25	1.119	48		
26	0.955	34		
27	0.791	16		
28	0.627	4		
29	0.463	2		
30	0.300	0		

Parâmetros estereométricos	
método de Salykov (distribuição tridimensional)	
relação Sv (1/micron)	1.142
intercepto médio (micron)	1.752

(b)

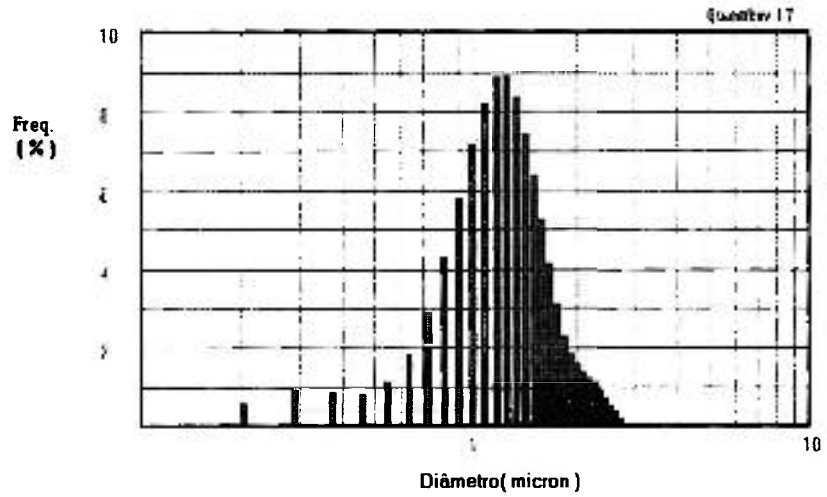


(c)

Figura 35 - (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina em amostra contendo 2,5% em peso de B_4C pó C.

(b) Tabela de resultados do processamento

(c) Micrografia de região representativa da amostra, com partícula de B_4C .

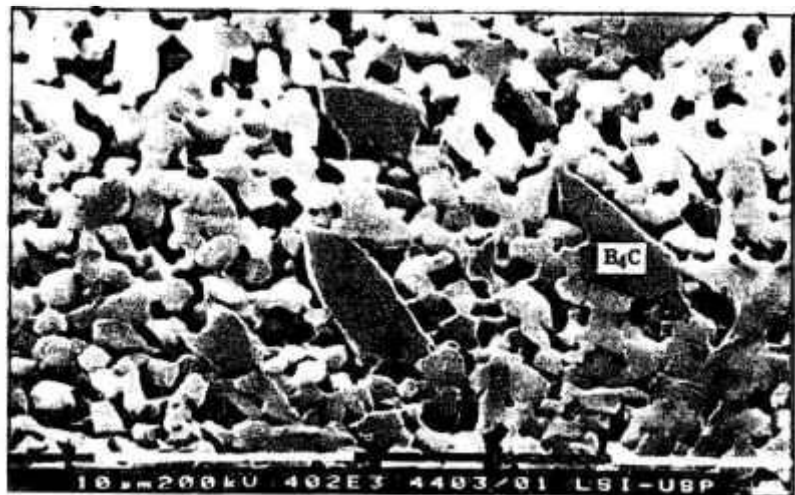


(a)

<u>Distribuição plana</u>			<u>Parâmetros geométricos</u>	
classe	Diâmetros	frequência		
1	0,75	1	largura média (micron)	1,44
2	0,90	2	desvio padrão da largura(micron)	0,1
3	1,05	4	área média (micron ²)	1,36
4	1,20	6	desvio padrão da área(micron ²)	0,6
5	1,35	8	perímetro médio (micron)	5
6	1,50	10	desvio padrão do perímetro(micron)	2,07
7	1,65	12	maior área (micron ²)	5,77
8	1,80	14	menor área (micron ²)	1,1
9	1,95	16	diâmetro médio (micron)	7,24
10	2,10	18	desvio padrão do diâmetro(micron)	0,4
11	2,25	20	total de elementos processados	491
12	2,40	22	Área processada/área total (%)	15,08
13	2,55	24		
14	2,70	26		
15	2,85	28		
16	3,00	30		
17	3,15	32		
18	3,30	34		
19	3,45	36		
20	3,60	38		
21	3,75	40		
22	3,90	42		
23	4,05	44		
24	4,20	46		
25	4,35	48		
26	4,50	50		

<u>Parâmetros estereométricos</u>	
método de Saltykov (distribuição tridimensional)	
relação Sv (1/micron)	1,771
intercepto médio (micron)	1,161

(b)



(c)

Figura 36 - (a) Histograma de distribuição de tamanho de grãos da alumina em amostra contendo 6% em peso de B₄C pó C.
 (b) Tabela de resultados do processamento
 (c) Micrografia de região representativa da amostra, com partículas de B₄C.

5- CONCLUSÕES

No estudo da influência do B₄C na densificação de alumina, chegou-se as seguintes conclusões:

1- A presença de B₄C inibiu a densificação da alumina em todas as condições estudadas.

2- A utilização de forno de grafite e atmosfera de argônio tratado permitiu a redução sensível de perda de massa e aumento das densidades de todas as composições estudadas.

3- Pós mais grosseiros e temperaturas superiores a 1550°C resultaram em densidades superiores. A densidade diminui com o aumento da concentração de B₄C e com a redução do tamanho de partícula de B₄C, esse comportamento pode estar relacionado com a atividade do pó de B₄C, isto é, pós mais finos apresentam maior área de superfície e portanto maior facilidade de oxidação, dificultando a densificação.

4- Se as condições estabelecidas pelo projeto de uso das pastilhas de Al₂O₃-B₄C para veneno queimável forem por exemplo 8,0 mg de ¹⁰B/cm³ e densidade ≥ 90%dt tem-se que as amostras contendo 2,5% em peso de B₄C pó A (44-53µm) sinterizadas a 1780°C atingem esses valores; havendo no entanto, necessidade de testes de radiação para avaliar seu desempenho em uso.

5- A perda de massa foi gradual para todas composições até 1730°C, enquanto que a 1780°C a perda de massa foi significativamente reduzida para as composições contendo pós A e B, com tamanho de partículas (44-53µm) e (<44µm) respectivamente. Observou-se também que a densidade aumentou em relação as composições A e B sinterizadas a 1730°C, sugerindo que a 1780°C a velocidade de mobilidade atômica da alumina é maior, recobrando partículas de B₄C e bloqueando a formação de B₂O₃, pois verificou-se que nessa temperatura a perda de massa foi menor que na temperatura de 1730°C. Para as composições C (1-7µm], sinterizadas a 1780°C a perda de massa não apresentou grandes alterações, essa inconsistência pode ser devido ao reduzido tamanho das partículas de B₄C.

6- A adição de B₄C reduziu o crescimento de grãos da alumina. O aumento da concentração de B₄C mostrou pouca influência no crescimento de grãos, entretanto o tamanho médio de grãos aumentou com a redução do tamanho das partículas de B₄C para a mesma composição. As composições A apresentaram microestrutura mais homogênea que as composições B, provavelmente devido a estreita faixa de distribuição de tamanho das partículas do B₄C. As composições C apresentaram microestrutura mais heterogênea com regiões de grãos maiores e outras com grãos menores em todas concentrações.

7- A fase Al₃BO₆ foi identificada em amostras sinterizadas a temperaturas acima de 1750°C quando da utilização de argônio sem tratamento. Há indicação da presença dessa fase em amostras sinterizadas a 1780°C em forno de grafite sob atmosfera de argônio tratado.

REFERÊNCIAS

- 1- STRASSER, A. and YARIO, W. "Control rod materials and burnable poisons". Palo Alto, CA. Electric Power Research Institute, Nov. 1981 (EPRI-NP-1974).
- 2- ANDERSON, W.K. "Broad aspects of absorber material selection for reactor control". Nucl. Sci. Eng., 4:357-72, 1958.
- 3- KOPELMAN, B, "Materials for nuclear reactors", New York, N.Y., MacGraw Hill, 1959.
- 4- PASHOS, T.J. "Materials for control of water cooled power reactors".
- 5- ARGALL, B.M; KUCHIRKA, P.J; RADFORD, K.C, "Burnable neutron absorbers", Estados Unidos . U.S Patente 4.522.744 (1985).
- 6- KERMIT, A.W. and THELACKER, J.S. "Neutron Absorber Materials for Control", United States Atomic Energy Commission, 1962,
- 7- STRASSER, A and SHEPPARD, K,D. "Light water reactor reactivity control". Nucl. Energy, 23(3): 169-78, 1984.
- 8- GREENWOOD, N.N. Boron. In: BAILAR, J.C. Comprehensive inorganic chemistry. New York, N.Y., vol.1, p.665-991, 1973.

- 9- LANBENGAYER, A.W.; NEWKIRK, A.E.; BRANDAUR, R.L.
"Progress in the preparation and determination of the properties of boron". J. Chem. Educ, 19: p. 383-85, 1942.
- 10- COPELAND, R.A and BUESCHER, B.J. Performance predictions and manufacturing concerns of burnable poison rods. Conference on radiat effects in breeder reaction structural materials-Enviroments degration of engenaring materials- Scottstate 19-23 Jun - 1977.
- 11- NEMODRUK, A.A. and KARALOVA, Z.K. Analytical chemistry of boron. Jerusalem, IPST, 1965.
- 12- HIGASHI, I. "Struture and preparation of boron-rich borides". In: EMIN, D.; A SELAGE, T.; BECKEL, C.L.; HOWARD, I.A.; WOOD, C. Boron-rich Solids. New York, American Institute of Physics, p. 1-10, 1986. (AIP. Conference Proceedings, 140).
- 13- MOROSIN, B.; MULLENDORE, A.W.; EMIN, D. "Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosaedra". In: EMIN, D.; A SELAGE, T.; BECKEL, C.L.; HOWARD, I.A.; WOOD, C. Boron-rich solids. New York, American Institute of Physics, p. 70-80, 1986. (AIP. Conference Proceedings, 140)
- 14- YAKEL, H.K. "Recente developments in the structural crystallography of boron and the higher borides". In: EMIN, D.; A SELAGE, T.; BECKEL, C.L.; WOWARD, J.A.; WOOD, C. Boron-rich solids. New York, American Institute of Physics, 1986. p. 97-108. (AIP. Coference Preceedings, 140)
- 15- CARLSSON, J. "Factors influencing the morphologies of boron deposited by chemical vapour deposition". J. Less - Common Met., 70: 77-96, 1980.

- 16- CUNNINGHAM, G.W.; JACOBY, W.R.; MERTENS, P.R.; THEILACKER, J.S.; WISNYI, L.G. Boron materials. In: United States Atomic Energy Commission. Neutron absorber materials for reactor control. Washington, p.171-223, 1962.
- 17- CASTRO, A.R.M., "Estudo e otimização do processo de obtenção de B₄C por redução carbotérmica". (dissertação) IPEN - 1989.
- 18- Estados Unidos, U.S. Patent 4.683.043, "Cubic boron nitride preparation". MELTON, C.W.; THOMPSON, D.G.; VASSAMIILLET, L.F.; WICKERSHAM, C.E. July 28, 1987.
- 19- THOMPSON, R. Borides: their chemistry and applications. London, Royal Institute of chemistry, 1965. (lecture series 5).
- 20- COTTON, F.A. and WILKINSON, G. Advanced inorganic chemistry. 4^a ed. New York, N.Y.; Wiley - Interscience, 1980.
- 21- FEINLE, P. and KNOCH, H. "Produkt development with SiC and B₄C Ceramic". Elektroschmelzwerk Kempten GmbH. Engineering Ceramic. vol. , cap.V, p. 51-67, 1989.
- 22- KUZENKOVA, M.A.; KISLY, P.S.; GRABCHUK, B.L.; BODNARUK, N.I., "Structure and properties of sintered boron carbide". Powder Metallurgy International. vol. 12, nº 1, p.11-13, 1980.
- 23- MEERSON, G.A. and SAMSONOV, G.V. Izv. Sect. Fiz. Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., 28, p.92, 1953.
- 24- ELLIOT, R.P., Final Tech. Rep. ARF. 2200, 12, 1961. (Armour Research Foundation Illinois Institute of Technology, Chicago, IL).

- 25- KIEFFER, R.; GUGEL, E.; LEIMER, G. and ETTMAYER, P.,
Ber. Dtsch-Keram. Ges., 48, p. 385, 1971.
- 26- BEAUVY, M. "Stoichiometric limits of carbon-rich boron
carbide phase". J. Less-Common Met., 90, p. 169-75, 1983.
- 27- MATKOVICH, V.I.; "Extension of the boron carbon
homogeneity range". Journal of the Less-Common Metals,
47, p. 39-48, 1976.
- 28- WILL, G.; KOSSOBUTZKI, "An X-Ray structure analysis of
boron carbide, B₁₃C₂". Journal of the Less-Common
Metals, 44, p.87-97, 1976.
- 29- SELAGE, T.L.; TISSOT, R.G., "Lattice constants of Boron
carbides". J. Am. Ceram. Soc., 75(8) p. 2207-12, 1992.
- 30- ALLEN, R.D., "The solid solutions series, boron-boron
carbide". Journal Am. Chem. Soc. 75, p.3582-3, 1953.
- 31- CLARK, H.K. and HOARD, J.L. "The crystal structure of
boron carbide", J. Am. Chem. Soc., 65, p.2115-9, 1943.
- 32- LIPP, A. "Boron carbide: production, properties and
applications". Richland, Wash., Battelle Pacific
Northwest Labs., (BNWL-TR-44), 1966.
- 33- LIFSHITS, E.V.; OSTAPENKO, I.T.; POSTOGUARD, D.G.;
SNEZHKO, I.A.; SHEVYAKOVA, E.P. "Formation of finely
dispersed powder of crystalline boron carbide in the
synthesis from the elements". Inorg. Mater., 22(11);
1606-1609, 1986.
- 34- GLASSON, D.R. and JONES, J.A., "Formation and reactivity
of borides, carbides and silicides". J. Appl. Chem.,
19: p. 125-40, 1969.
- 35- VOLSKY, A. and SERGIEVSKAYA, E., Theory of metallurgical
processes. Moscow, Mir Publishers, 1971.

- 36- TAYLOR, P.R., PIRRADA, S.A. and WATT, G.L. "Boron carbide powder synthesis in a thermal plasma reactor". The minerals, Metals & Materials Society, Vol , p.941-953, 1993.
- 37- STIBBS, D. US Patent 3, 749, 571, 1973
- 38- PROCHAZKA, S., DOLLE, S.L. and HEJNA, C.I., "Abnormal grain growth and microcracking in B₄C", J. Amer. Ceram.Soc. 68 C-235, 1985.
- 39- LANGE, R.G., MUNIR, Z.A. and HOLT, J.B. in "Sintering Processes" edited by G.C.KUCZYNSKI Plenum, New York, 1979 p311.
- 40- LEE, C.H. and KIM, C.H. in "Pressureless sintering and related reaction phenomena of Al₂O₃-doped B₄C".J.of Materials Science 27. p 6335-40, 1992.
- 41- SCHWETZ, K.A. and GRELLNER. "The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide"., Journal of the Less-Common Metals, 82, p.37-47, 1991.
- 42- SUZUKI, H. HASSE, T. and MARUYAMA, T., "Effectes of carbon on sintering of boron carbide", Yogyokyoai Shei; nº 87 p430-33, 1979.
- 43- HENNEY, J. W. and JONES, J. W. S, Brit. Pat. 2 014,193, 1978
- 44- MELO, F. C. L., "Efeito de aditivos na sinterização de B₄C", 128 p. (tese de doutorado) IPEN 1994.
- 45- LAWRENCE and MERCURI, R.A. "Oxidation of boron carbide by air, water, and air-water mixtures at elevated temperatures". Journal of the Electrochemical Society, vol 110, nº 8, p. 921-925, 1963.

- 46- ZEHHINGER, R.; KUNZLI, H.; OELHAFEN, P. and HOLLENSTEIN, "Oxidation behaviour of boron carbide, Journal of Nuclear Materials", 176 e 177, p. 370-4, 1990
- 47- FUJII, K.; NOMURA, S.; IMAI, H. and SITINDO, M., "Oxidations behavior of boranated graphite in heliun, containing water vapour"., Journal of Nuclear Materials, 187, p. 32-38, 1992.
- 48- BRANDAN, E.; KOHLER, L.; "Wasser und wasserstoffgehalt in oxidischen LWR" - Kernbrennstoffen und in Borcarbid. Journal of Nuclear Materials, 81, p. 257-262, 1979.
- 49- RODRIGUEZ, N.M. and BAKER T.K., "Fundamental studies of the influence of boron on the graphite-oxygen reaction using in situ electron microscopy techniques". Journal Materials Research Society, vol. 8, nº 8, p. 1886-93, 1993.
- 50- GOGOTSI, G.A.; GROUSHEVSKY, Y.L.; DASHEVSKAYA, O.B., "Complex investigation of hot pressed boron carbide". J.Less-Common Met, 117, p 225-30, 1986.
- 51- MCKEE, D.W. "Chemistry and physics of carbon", edited by P.L.WALKER, Jr. and P.A. Throver (Marcel Dekker, New York) p. 1, 1981.
- 52- HÜBNER, E.D. "Alumina" Processing, Properties and Applications". MRE- Materials Research Engineering, Edited by B. Ilschner and N.J.Grant, p 329, 1984.
- 53- SANTOS, P.S. "Tecnologia das argilas" Vol.2, São Paulo, Edgard Blücher, p 461, 1975
- 54- COBLE, R. L. "Sintering Crystalline Solids I. Intermediate and Final Stage Diffusion Models" J. Appl. Phys, 32, p 787-93, 1961.

- 55- COBLE, R.L., "Initial Sintering of Alumina: Effect of atmospheres", J. Am. Ceram. Soc., 45[3] 123-127, 1962.
- 56- COBLE, R. L. and ROY, S. K., "Solubility of hydrogen in porous polycrystalline aluminum oxide". J. Amer. Ceram. Soc. 50 p435-36, 1967.
- 57- DESCAMPS, P., TIRLOCQ, J. and CAMBIER, F. "Ceramic Matrix Composites: Properties and Applications". 3rd European Symposium on Engineering Ceramics. Edited by F.L. Riley. Elsevia Applied Science London and New York, November 28-29 p 100-25, 1989.
- 58- HSUEH, C. H., EVANS, A. G. and CANNON, R. M., "Viscoelastic stresses and sintering damage in heterogeneous powder compacts": Acta Metall. Vol. 34, no 5, pp927-36, 1986
- 59- WEISER, M. W. and DE JONGHE, L. C., "Inclusion size and sintering of composite powders". Journal Am. Ceram. Soc., 71 [3] C-125-27, 1988.
- 60- HSUEH, C. H., EVANS, A. G. and Mc MEEKING, R. M., "Influence of multiple heterogeneities on sintering rates". Journal Am. Ceram. Soc., 69 [4] C-64-66, 1986.
- 61- MATAGA, P. A. "Retardation of sintering in heterogeneous powder compacts. Sintering Advanced Ceramics Vol 7, p 689-709, 1990.
- 62- LIU, J. "Reinforcement in Ceramic Matrix Composites" Tese de doutorado- University of Missouri-Rolla, p 94, 1991
- 63- RADFORD, K.C.-"Sintering Al₂O₃-B₄C Ceramics". J. of Materials Science 18, p 669-78, 1983.
- 64- RADFORD, K.C. and CARLSON, W.G. Canadian Patent, 1188501 "Burnable Neutron Absorbers"

- 65- LIU, J. and OWNBY, P.D. "Boron Carbide reinforced alumina composites." J. Am. Ceram. Soc. 74[3], p 674-77, 1991.
- 66- LIU, J. and OWNBY, P.D. "Boron Carbide Whisker and Platelet Reinforced Ceramic Matrix Composites." Proceedings of the 10th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, (Albuquerque, NM, August 27-30, 1990) Edited by D. Emin and T. Aselage, American Institute of Physics, New York, 1991.
- 67- KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. and UHLMANN, D.R. "Introduction to Ceramics". Cambridge, Massachusetts 1976, John Wiley & Sons 2nd Edition, p 1032.
- 68- MOYA, J.S., BAUDIN, C. and MIRANZO, P. in "Sintering" Encyclopedia of physical Science and Technology, Vol 15, p 263-77, 1992.
- 69- GERMAN, R.M. Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation Princeton, New Jersey-Chapter 6 Sintering p 145-200, 1984.
- 70- SHAW, N.J. "Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramic: A Review of the Models I: Densification", Powder Metall. Intern, 21(3), 16-21, 1989.
- 71- ASHBY, M.A., "First Report on Sintering Diagrams", Acta Met., 22, 279-89, 1974.
- 72- GERMAN, R.M. and MUNIR, Z. A., Morphology Relations During Bulk. Transport Sintering Metall. Trans. A., 6A (12), p 2229-34, 1975.
- 73- KUCZYNSKI, G.C., "Self Diffusion in Sintering of Metallic Particles". Trans. AIME, 185(2), p 1969-78, 1949.
- 74- CAHN, J. W., "The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion", Acta Met. 10, p789, 1962

- 75- American Society for Testing and Materials. Standard specification for nuclear-grade aluminum oxide - boron carbide composite pellets. (ASTM-C784-83).
- 76- American Society for Testing and Materials. Standard specification for nuclear-grade boron carbide powder. May 30, 1980, (ASTM-C750-80). In: Annual book of ASTM standard, part 12: Nuclear energy, p.342-4, 1983
- 77- Material Refratário- Determinação da massa específica real, MB-68/78
- 78- PINTO, L.C.M., CARVALHO, C.A., MURTA, R.L.L., BRANDÃO, P.M.C. e BRESSIANI, J.C. "Caracterização de Produtos Betumizados com utilização de Processamento Digital de Imagens Microscópicas" Anais do III ENAN/95, Vol.I p361-67, 7-11 Agosto, Águas de Lindóia, SP 1995.
- 79- PINTO, L.C.M., BRESSIANI, J.C. e PUJOL, F.J.C. " O granel: Um novo conceito para o processamento de imagens microestruturais", Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 10-13 Junho, Águas de Lindóia, 1995.
- 80- PINTO, L.C.M. e BRESSIANI, J.C. "Quantificação de micropartículas com utilização de técnicas de processamento digital de imagens microestruturais. 49º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, Vol. III p 247-52, 1995.