

EFEITO DO CARBETO DE BORO NA DENSIFICAÇÃO DA ALUMINA E NA FORMAÇÃO DE NOVAS FASES.

E. E. M. Oliveira; Ana H.A. Bressiani e J. C. Bressiani
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
Comissão Nacional de Energia Nuclear,
C.P. 11049 - CEP 05422-970 - SP

RESUMO

O carbeto de boro tem efeito inibidor sobre a densificação da matriz de alumina. A maior densidade obtida foi de 80% da densidade teórica. A sinterização foi conduzida nas temperaturas de 1700, 1750 e 1800°C/1 hora em atmosfera de argônio. A caracterização microestrutural foi realizada por difração de raios X, MEV e MET. Foi observada a formação de uma fase identificada por MET como sendo Al_3BO_6 .

INTRODUÇÃO

Em reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor), é incorporado ao seu núcleo um conjunto de varetas denominado de veneno queimável (Burnable Poison), cuja função é controlar o excesso de reatividade do reator, bem como uniformizar a distribuição de potência do núcleo durante sua operação^[1]. As varetas são compostas por um empilhamento de pastilhas de $Al_2O_3-B_4C$ sinterizadas. O boro, na forma de carbeto é o material absorvedor e a alumina o material suporte. O boro possui dois isótopos, B^{10} e B^{11} , mas somente o B^{10} tem aplicação como absorvedor de nêutrons e ocorre em aproximadamente 14,7% em peso no B_4C . A absorção neutrônica do boro ocorre pela reação: $B^{10} (n, \alpha) Li^7$, que abrange toda faixa do espectro de energia dos nêutrons. A seção de choque para nêutrons térmicos para o B_4C é de 600 barns. O B_4C apresenta fortes ligações covalentes entre os átomos de boro e carbono^[2] o que lhe confere propriedades como: alto ponto de fusão (~2450°C), alta dureza (30-38GPa). A preferência pelo uso da alumina como material suporte se deve a suas excelentes propriedades mecânicas, sua estabilidade química em altas temperaturas, sua resistência à corrosão e aos efeitos da irradiação. Em engenharia nuclear, a alumina também é empregada como isolante térmico em varetas de elemento combustível.

Alguns trabalhos tem sido publicados, investigando a combinação desses materiais em ampla faixa de composição, aliados às suas características e propriedades. Jenq^[3] observa que as propriedades mecânicas da alumina são significativamente melhoradas com a adição do carbeto de boro, devido mecanismos de interação trinca-partícula^[4]. Lee^[5] conclui que a adição da alumina auxilia na densificação do carbeto de boro. Também é observado que a reação entre o B_4C e a Al_2O_3 forma uma fase identificada por difração de raios-x como sendo $AlB_{12}C_2$. Entretanto, o B_4C apresenta forte tendência a oxidar e provocar a formação de óxido de boro volátil (B_2O_3), na superfície das partículas de B_4C , o qual apresenta ponto de fusão de 600°C. Durante a sinterização há formação de fase líquida^[6] auxiliando, ou dificultando o processo de densificação^[7], e contribuir para a formação de novas fases. Radford também sugere

algumas reações entre a alumina e o carbeto de boro com as respectivas energias livres, mas não comenta se detectou alguma fase formada. Observando-se o diagrama de fases do sistema Al-B-C^[8] tem-se os compostos que podem ser formados entre 1800 e 2200 K, como: AlB_{12} ; Al_4C_3 ; $Al_8B_4C_7$ e AlB_2 . No caso do compósito $Al_2O_3-B_4C$, tem-se um elemento a mais, o oxigênio, que pode contribuir para a formação de outros compostos como: Al_3BO ; Al_3BO_6 , Al_2OC , entre outros. Este trabalho visa dar continuidade ao estudo de sinterização do compósito cerâmico $Al_2O_3-B_4C$ ^[9], avaliando-se o efeito do B_4C na densificação da matriz de alumina, e na formação de novas fases.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a preparação das amostras utilizou-se alumina A 16-SG da ALCOA e dois pós de carbeto de boro da Elektroschmelzwerk Kempten GmbH com diferentes faixas granulométricas, denominados de pó A (44-53 μm) e pó B (< 44 μm). A caracterização química das matérias primas foi realizada pela técnica de espectroscopia semi-quantitativa observando-se alto grau de pureza. Para a caracterização física determinou-se a densidade real pelo método de picnometria, área de superfície específica pelo método de adsorção gasosa (BET) e tamanho de partícula.

Uma série de misturas foram preparadas nas concentrações de 1; 2,5 e 6% em peso de carbeto de boro. Foi utilizado aditivo orgânico na proporção de 1% em peso. Após secagem à 110°C por 1 hora, as misturas foram desagregadas e passadas em peneira analítica de 100 mesh, obtendo-se agregados menores de 150 μm . Para a compactação das amostras utilizou-se prensa uniaxial, matriz cilíndrica de 12 mm de diâmetro e pressão de compactação de 120 MPa, obtendo-se valores de densidade a verde de aproximadamente 55% da densidade teórica. As sinterizações foram realizadas em forno resistivo nas temperaturas: 1700, 1750 e 1800°C por 1 hora em atmosfera de argônio. Para cada condição de sinterização uma amostra de alumina pura foi incluída como referência. A medida de densidade da pastilha sinterizada foi realizada pelo método de deslocamento de líquido.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras foram analisadas através de microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons retroespalhados e secundários, imagem de raios X em superfícies polidas e atacadas quimicamente com H_2SO_4 quente para revelação dos contornos de grãos, difratometria de raios X e difração eletrônica (MET) em amostra preparada pela técnica de lâmina fina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade das pastilhas sinterizadas varia de 65 a 80% da densidade teórica, sendo que a densidade diminui com a adição de carbeto de boro. Esse efeito inibidor na densificação da matriz de alumina é atribuído ao óxido de boro na fase líquida formado durante a sinterização, comprometendo a superfície ativa da alumina. Notou-se ainda uma pequena redução nos valores de densidade para amostras com o pó B, que por ser mais fino, apresenta maior área de superfície, facilitando a formação de óxido de boro.

Foi realizada difratometria de raios X para todas as amostras sinterizadas, sendo detectadas somente as fases $\alpha-Al_2O_3$ e B_4C , como apresentado na fig.1. É importante mencionar que fases podem se encontrar abaixo do limite de detecção do método ou apresentar sobreposição de picos com as fases principais. Através de observação em microscópio eletrônico de varredura (MEV), amostras sinterizadas a 1750 e 1800°C revelaram a presença de uma nova fase (C), que é apresentada na fig 2. A análise microestrutural de materiais à base de alumina e carbeto de boro por MEV é bastante complexa por envolver elementos leves, B, C e O, difíceis de serem detectados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Utilizando-se a técnica de imagem de raios X a partir do elemento Al, comprova-se a presença desse elemento na fase C formada.

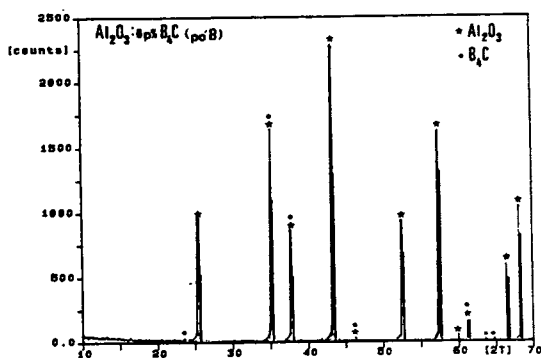


Fig-1- Difratograma de raios X observando-se as fases $\alpha-Al_2O_3$ e B_4C para todas as amostras.

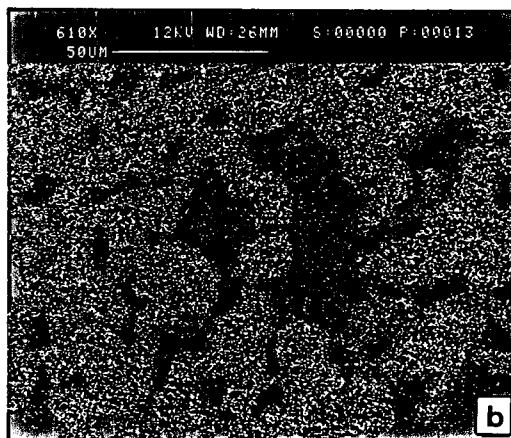
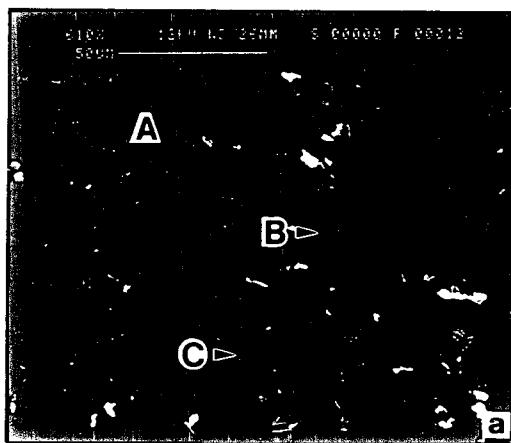


Fig-2- Superfície polida e atacada de amostra contendo 6% peso de B_4C (pó B) sinterizada a 1750°C. (a) Imagem de elétrons retroespalhados, que por diferença de peso atômico, pode-se distinguir três fases presentes: (A) Al_2O_3 , (B) B_4C e (C) a nova fase. (b) Imagem de raios X a partir do elemento alumínio, indica que a fase C contém esse elemento.

Através de difração eletrônica em área selecionada, foi identificada a presença de alumina, carbeto de boro e a fase C como sendo Al_3BO_6 com estrutura ortorrômbica. Na fig 3 são apresentados os padrões de difração eletrônica. O composto identificado por MET não coincide com os compostos mencionados por Radford e Lee e deverá ser realizado um estudo termodinâmico sobre as possíveis fases.

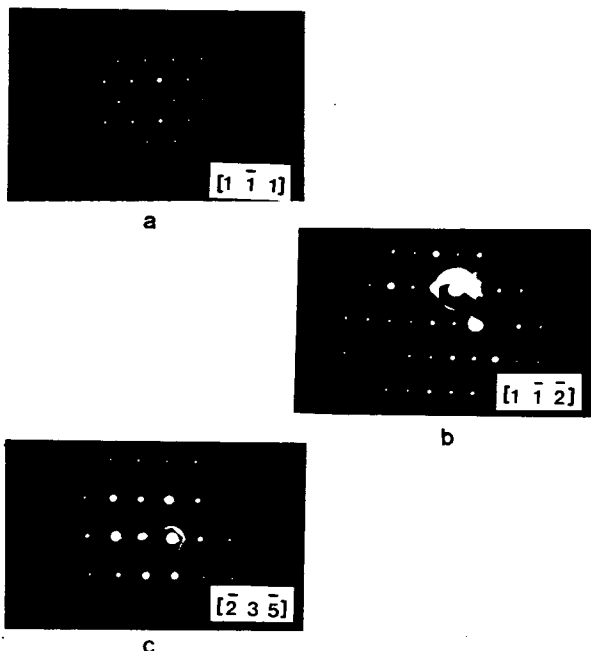


Fig.3- Diagrama de difração eletrônica indicando os materiais: (a) Al_2O_3 ; (b) B_4C e (c) Al_3BO_6 .

CONCLUSÕES

- 1- A densificação da matriz de alumina é reduzida pela presença do carbeto de boro.
- 2- A densidade relativa máxima obtida foi de 80%DT em amostras contendo 1% peso de carbeto de boro.
- 3- Em amostras sinterizadas a 1750 e 1800°C, há formação da fase C. Por difratometria de raios X só são observadas as fases $\alpha-Al_2O_3$ e B_4C .
- 4- Através de difração eletrônica a fase C foi identificada como sendo Al_3BO_6 .

REFERÊNCIAS

- [1]- STRASSER, A, and YARIO, W. Control rod materials and burnable poison. Palo Alto, C. A. Electric Power Research Institute, Nov. 1981 (EPTRI - NP - 1974).
- [2]- KUZENKOVA, M. A; KISLY, P. S. Structure and properties of sintered boron carbide. *Power metal. International*, Vol 12 n° 1, 11 - 13, 1980.

[3]- JENQ L, and OWNBY, P.D. Boron Carbide Reinforced Alumina Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 3, n° 74, 674 - 677, 1991.

[4]- BECHER, P. F; ANGELINI, P, and TIEGS, T. N. Toughening Behavior in Whisker - Reinforced Ceramic Matrix Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 12, n° 71, 1050 - 1061, 1989.

[5]- LEE, C. and KIM, C. H. Pressureless Sintering and Related Reaction Phenomena of Al_2O_3 - Doped B_4C . *Journal of Materials Science*, 27, 6335 - 6340, 1992.

[6]- GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. Princeton New Jersey - Metal Powder Industries Federation, 1984 - 279 p.

[7]- RADFORD, K. C. Sintering Al_2O_3 - B_4C Ceramics. *Journal of Materials Science*, 18, 669 - 678, 1983.

[8]- DÖRNER, P. *Konstitutionsuntersuchungen an Hochtemperaturkeramikem Des Systems B-Al-C-Si-N-O mit Hilfe Thermodynamischer Berechnungen*. Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, 1982.

[9]- OLIVEIRA, E. E. M., BRESSIANI, ANA H. A. e BRESSIANI, J. C. Estudos de Sinterização e Caracterização microestrutural de Al_2O_3 - B_4C . *Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Curitiba- Pr, 22 a 25 de Maio de 1993, p.630-637.

ABSTRACT

Boron carbide has an inhibiting effect on the densification of the alumina matrix. A maximum density of 80% of theoretical density was attained. Sintering was carried out under argon at 1700, 1750 e 1800°C for one hour. Microstructural characterization consisted of X ray diffractometry, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The formation of a phase was observed, which was identified by TEM to be Al_3BO_6 .