



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESTUDO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PASTILHAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO

FÁBIO BRANCO VAZ DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Humberto Gracher Riella

São Paulo
1996

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PASTILHAS
DE ALUMINA-CARBETO DE BORO**

FÁBIO BRANCO VAZ DE OLIVEIRA



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

**Orientador:
Dr. Humberto Gracher Riella**

SÃO PAULO

1996

*Aos meus pais, Ana Maria e Darlove.
À minha esposa, Letícia.*

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Humberto Gracher Riella, pela oportunidade e orientação.

Ao Dr. Paulo Íris Ferreira, pela oportunidade e apoio.

À COPESP / ARAMAR, pela oportunidade de aproveitamento da infraestrutura do Laboratório de Materiais Nucleares - LABMAT, necessária para a realização da parte experimental deste trabalho.

Aos analistas e químicos Rogério G. da Silva, Kátia C. Morais, Waléria, Élcio C. Camargo, Roberto M. Schoueri, Sergio Carvalho Moura, Oscar V. Bustillos, pela presteza e prontidão na realização das análises.

Aos engenheiros Paulo Dias, Pedro, Edval, Ana Elis, do LABMAT - ARAMAR, pelo apoio no uso de equipamentos necessários à realização da parte experimental, e ao engenheiro Aldo F. Neto e ao M.Sc. Cláudio Brasil Leitão Jr., pela amizade.

Às M. Sc. Aparecida Tyio Okada Nakamura e Elita Urano C. Frajndlich, pelo apoio nos preparativos finais do trabalho.

Ao pessoal da biblioteca: Doralice, Valdir, Sílvia, Marli, Tereza, Mery, pela paciência, atenção e orientação em pesquisas referentes a este trabalho.

Aos meus professores, por tudo o que me ensinaram.

À minha esposa Leticia, pelas críticas e sugestões sempre construtivas, pela revisão do texto final e, especialmente, por todo amor, compreensão e interesse demonstrados.

E especialmente aos meus pais, por todo apoio, por tudo o que sou, por tudo o que representam para mim e porque, sem os quais, de maneira alguma, eu teria chegado até aqui.

ESTUDO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PASTILHAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO

Fábio Branco Vaz de Oliveira

RESUMO

O estudo do processo de fabricação de pastilhas de alumina-carbeto de boro para uso como veneno queimável em reatores nucleares de potência do tipo a água pressurizada (Pressurized Water Reactor) foi realizado neste trabalho. Atenção especial foi dada à obtenção de pastilhas em conformidade com os requisitos de densidade teórica, dimensionais e de dispersão de boro pela matriz de alumina, exigidos pela norma interna COPESP R-50-IPN-213PR-4EE-336¹. Para tanto utilizou-se de técnicas de metalurgia do pó aplicadas ao processamento deste material cerâmico. Após o preparo por duas vias distintas, os pós foram compactados a frio e as pressões utilizadas variaram de 1,5 a 3,5 tf/cm². A sinterização das pastilhas a verde foi conduzida nas temperaturas de 1500, 1600 e 1700°C, por tempos de 1, 2 e 3h. A caracterização das matérias primas e do material obtido em cada uma das etapas de fabricação foi realizada por métodos de análise específicos. Pelo exame das pastilhas sinterizadas, por meio das técnicas de difração de raios-X e microscopia óptica com análise de imagens, determinou-se o efeito do tempo e da temperatura de sinterização na formação de fases, possíveis produtos de reação entre os seus materiais constituintes. Estas, quando presentes, alteraram a integridade química e física das pastilhas, inviabilizando o uso de tempos e temperaturas de sinterização elevados.

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o estabelecimento de um processo para fabricação das pastilhas do material alumina-carbeto de boro, enfatizando as possíveis interações químicas existentes na etapa de sinterização.

FABRICATION PROCESS STUDY OF THE ALUMINA-BORON CARBIDE PELLETS

Fábio Branco Vaz de Oliveira

ABSTRACT

The fabrication process study of the alumina-boron carbide for use as burnable poison in type PWR (Pressurized Water Reactor) reactors was carried out in this work. Emphasis was done to the achievement of pellets density in accordance with the COPESP R-50-IPN-213PR-4EE-336¹ standard density, dimensions and boron distribution requirements. By means of powder metallurgy techniques applied to this ceramic material, the fabrication of the pellets was carried out. After preparation by two methods, the powders were cold compacted in pressures varying between 1,5 to 3,5 tf/cm². Sintering of the green pellets was carried out in the temperatures of 1500, 1600 e 1700°C, for times of 1, 2 and 3h. Materials characterization was done in each of the fabrication steps by specific analysis methods. By means of X-ray diffraction and optical microscopy with image analysis examination on sintered pellets, the effects of time and sintering temperatures on the yielding of new phases, reaction products of the materials pellets constituents, was determined. Its presence changed the chemical and physical integrity of the pellets, and makes the use of higher temperatures and sintering times infeasible.

The present work aims to contribute to the establishment of a process to the fabrication of the alumina-boron carbide pellets, emphasizing the chemical interactions between the pellets compounds.

SUMÁRIO

	Páginas
PRIMEIRA PARTE - INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO E PLANO GERAL DA OBRA	2
Capítulo I - OS USOS DO BORO EM REATORES NUCLEARES	6
Capítulo II - TÉCNICAS PARA A FABRICAÇÃO DE PEÇAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO (FUNDAMENTOS)	10
II.1. Preparo dos pós	10
II.1.1. Homogeneização	10
II.1.2. Moagem	17
II.1.3. “Spray-drying”	19
II.2. Compactação	22
II.3. Sinterização	26
II.3.1. Estágios de sinterização	31
II.3.1.1. estágio inicial	31
II.3.1.2. estágio intermediário	32
II.3.1.3. estágio final	33
II.3.2. Técnicas para incremento da densidade na sinterização	34
Capítulo III - PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DAS PASTILHAS DEALUMINA-CARBETO DE BORO	36
III.1. Propriedades Químicas do Carbeto de Boro	36

III.1.1. Estabilidade frente aos ácidos e álcalis inorgânicos	36
III.1.2. Reações com compostos orgânicos	37
III.1.3. Reações com álcalis e sais inorgânicos fundidos	38
III.1.4. Reações com gases	38
III.1.5. Reações com óxidos	40
III.1.6. Reações com carbetos e hidretos metálicos	41
III.1.7. Reações com metais	42
III.1.8. Decomposição do carbeto de boro	42
III.2. Propriedades Químicas da Alumina	43
III.2.1. Ataque de ácidos e álcalis inorgânicos	43
III.2.2. Reações com metais e gases	43
III.3. Reações entre Alumina e Carbeto de Boro	45
SEGUNDA PARTE - MÉTODO EXPERIMENTAL	49
Capítulo IV - METODOLOGIA DE TRABALHO	50
IV.1. Equipamentos e Materiais Utilizados	50
IV.1.1. Matérias-primas e reagentes	50
IV.1.2. Materiais de laboratório e equipamentos	52
IV.2. Procedimento Experimental	54
IV.2.1. Via I	54
IV.2.2. Via II	56
IV.3. Métodos Analíticos	58
TERCEIRA PARTE - RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
Capítulo V - CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	65
V.1. Alumina	65
V.1.1. Composição química	65
V.1.2. Propriedades físicas do pó	67
V.2. Carbeto de Boro	70
V.2.1. Composição química	70

V.2.2. Propriedades físicas do pó	71
V.3. Pós Atomizados de Alumina-Carbeto de Boro	72
Capítulo VI - HOMOGENEIZAÇÃO	75
VI.1. Objetivos, Propriedades e Parâmetros Estudados	76
VI.2. Homogeneização Alumina-Carbeto de Boro na Via I	77
VI.3. Homogeneização Alumina-Carbeto de Boro na Via II	77
VI.4. Índices de Mistura como Controladores da Homogeneização	80
Capítulo VII - COMPACTAÇÃO	88
VII.1. Objetivos, Propriedades e Parâmetros Estudados	88
VII.2. Uniformidade Dimensional dos Compactados	88
VII.3. Densidade dos Compactados	90
Capítulo VIII - SINTERIZAÇÃO	95
VIII.1. Objetivos, Propriedades e Parâmetros Estudados	95
VIII.2. Resultados de Sinterização das Pastilhas de Alumina-Carbeto de Boro	96
VIII.2.1. Densidade do sinterizado em função das densidades à verde (pressões de compactação) e teores de aglomerante adicionados	96
VIII.2.2. Densidade do sinterizado em função do tempo e da temperatura	100
VIII.2.3. Retração dimensional (linear)	105
Capítulo IX - FENÔMENOS FÍSICO-QUÍMICOS NA SINTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO	107
IX.1. Objetivos, Propriedades e Parâmetros Estudados	107
IX.2. Reações e Perda de Massa nas Pastilhas	108
IX.2.1. Perda de massa devida a degradação do álcool polivinílico	108
IX.2.2. Análise por difração de raios-X	112

IX.2.3. Perdas de massa devidas a reação entre Al-B-C-O	116
QUARTA PARTE - CONCLUSÕES	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

LISTA DE TABELAS

	Páginas
1 - Propriedades de materiais possíveis absorvedores	3
2 - Fluxos de massa característicos dos mecanismos de sinterização	30
3 - Valores característicos de m e n para os mecanismos de sinterização existentes	30
4 - Resíduos insolúveis obtidos pela exposição do B ₄ C à ácidos e álcalis inorgânicos	37
5 - Teor de impurezas da alumina obtida por fluorescência de raios-X	66
6 - Propriedades físicas dos pós de alumina	67
7 - Composição química do carbetto de boro F-280 da ESK	70
8 - Propriedades físicas do pó de carbetto de boro conforme certificado ESK	71
9 - Características dimensionais das partículas aglomeradas	72
10 - Valores de dispersão de concentração de carbetto de boro em amostras de pós homogeneizados, determinados a partir de análises de carbono total	77
11 - Condições de preparo das amostras para o estudo da homogeneização entre os pós de alumina e carbetto de boro (1,5 %)	78
12 - Expressões e valores de M para $\sigma = \sigma_R$, misturas binárias, baseados nas definições de σ , σ_0 e σ_R	83
13 - Índices de mistura recalculados com base no valor de σ_R dado pela especificação	84
14 - Densidades aparentes dos pós utilizados	90
15 - Resultados de densidade sinterizada para as condições de teste 1	103
16 - Resultados de densidade sinterizada para as condições de teste 2	104
17 - Valores médios de retração para a condição escolhida (3,5tf/cm ² , 1,5% PVA, 1700°C, 1h)	106

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
1 - Sistema de coordenadas cilíndricas adotado sobre a pastilha	24
2 - Curva de oxidação do carbetto de boro	39
3 - Diagrama de fases sistema Al-O	45
4 - Diagrama de fases sistema Al-B	46
5 - Diagrama de fases sistema Al-C	47
6 - Diagrama de fases sistema B -C	47
7 - Cortes isotérmicos do diagrama de fases Al-B-C	48
8 - Vias utilizadas para obtenção de pastilhas de alumina-carbetto de boro	51
9A - Distribuição granulométrica da alumina como recebida	67
9B - Distribuição granulométrica da alumina preparada conforme item IV.2.1	68
10 - Difractograma de raios-X do pó de alumina	68
11A - Micrografia em MEV do pó de alumina após moagem (670 X)	69
11B - Micrografia em MEV do pó de alumina após moagem (2863 X)	69
12A - Micrografia em MEV do pó de carbetto de boro (154 X)	71
12B - Micrografia em MEV do pó de carbetto de boro (618 X)	72
13 - Micrografia em MEV dos aglomerados esféricos dos pós atomizados com 1,5% de PVA (176 X) de alumina-carbetto de boro	73
14 - Micrografias em MEV dos pós atomizados com 1,5% de PVA de alumina-carbetto de boro (1,5% B ₄ C) mostrando uma partícula de carbetto de boro isolada após atomização (576 X)	73
15 - Distribuição dimensional dos aglomerados de partículas obtidos por atomização, material alumina - carbetto de boro (1,5 %)	74

16 - Dispersão relativa nos valores de concentração de carvão de boro em função do tempo, para diferentes percentagens de dispersante utilizadas	79
17 - Dispersão relativa dos valores de concentração de carvão de boro em função da percentagem de dispersante, para diferentes condições de tempo	80
18 - Curvas de $M = f(t)$ para $M = 1$ quando $\sigma = \sigma_R$, $t =$ tempo de homogeneização	85
19 - Desvio padrão em função do tempo, pós de alumina-carvão de boro homogeneizados à seco	86
20 - Densidades à verde médias obtidas em função das pressões de compactação	91
21 - Densidades à verde versus pressão de compactação, via II	92
22 - Densidades à verde versus pressão de compactação, via I	93
23 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (1,5% PVA, 1 hora)	97
24 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (3% PVA, 1 hora)	97
25 - Densidade do sinterizado x temperatura (1,5% PVA, 1 hora)	97
26 - Densidade do sinterizado x temperatura (3% PVA, 1 hora)	97
27 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (1,5% PVA, 2 horas)	98
28 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (3% PVA, 2 horas)	98
29 - Densidade do sinterizado x temperatura (1,5% PVA, 2 horas)	98
30 - Densidade do sinterizado x temperatura (3% PVA, 2 horas)	98
31 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (1,5% PVA, 3 horas)	99
32 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (3% PVA, 3 horas)	99
33 - Densidade do sinterizado x temperatura (1,5% PVA, 3 horas)	99
34 - Densidade do sinterizado x temperatura (3% PVA, 3 horas)	99
35 - Densidade do sinterizado em função do tempo e da temperatura (3,5 tf/cm ² , 1,5%PVA)	101
36 - Densidade do sinterizado em função do tempo e da temperatura (3,5 tf/cm ² , 3 % PVA)	102
37 - Densidade sinterizada x tempo x temperatura, $p = 1,5$ à $3,5$ tf/cm ² , atomização 1,5% PVA	104
38A - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1500°C, 1 hora, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X)	109
38B - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1500°C, 2 horas, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X)	109

38C - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1600°C, 1 hora, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X)	110
38D - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1600°C, 2 horas, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X)	110
38E - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1700°C, 1 hora, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X)	111
38F - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1700°C, 2 horas, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X)	111
39 - Perdas de massa médias verificadas em pastilhas sinterizadas, atomização a 1,5 % PVA	112
40 - Perdas de massa médias verificadas em pastilhas sinterizadas, atomização a 3 % PVA	113
41 - Difratoograma de pastilha sinterizada por 2 horas a 1700°C	114

PRIMEIRA PARTE - INTRODUÇÃO

OBJETIVO E PLANO GERAL DA OBRA

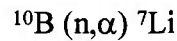
Para que um reator nuclear PWR opere de maneira regular, segura e constante ao longo de um ciclo é necessário que sejam mantidas sob controle as reações de fissão de seu combustível. Para tanto é mais comum introduzir-se em seu núcleo materiais com alta seção de choque para absorção de nêutrons. Altera-se assim o valor da chamada reatividade do reator ρ , parâmetro este que pode ser definido pela equação:

$$\rho = (k - 1) / k \quad (1)$$

onde k é o chamado fator de multiplicação, relação entre o número de nêutrons produzidos em determinada geração e os produzidos na geração imediatamente anterior. Com isso procura-se manter o reator operando em condições de criticalidade.

Segundo alguns autores ^{2, 3, 4} as principais características necessárias a um material de controle e que os distinguem de outros materiais são: a efetividade na absorção de nêutrons, a habilidade na operação com altos fluxos de nêutrons sem perda de eficiência devida a sua queima ou devido à formação de isótopos absorvedores, e a resistência a danos de irradiação que levem a drásticas alterações de volume. Outras propriedades necessárias à sua estabilidade são a inércia química entre seus materiais constituintes e frente a outros materiais do reator, e bom comportamento mecânico nas condições de operação. Os materiais existentes na natureza que apresentam a desejada propriedade de absorção, sendo portanto candidatos naturais ao controle dos reatores nucleares são, dentre outros: cádmio, boro 11 e boro 10, disprósio, érbio, európio, gadolínio, háfnio, índio, irídio, samário, prata, cujas seções de choque de absorção e algumas propriedades físicas encontram-se na Tabela 1. Dentre estes, o mais largamente utilizado é o boro, com interesse especial no seu isótopo de número de massa 10. Fatores como a disponibilidade na natureza face à outros materiais forte-

mente absorvedores como os elementos lantanídicos gadolínio, samário, európio, a facilidade na fabricação de seus compostos e o comportamento à absorção de nêutrons facilmente determinado para uma larga faixa de energias, sem regiões de ressonância, são as suas principais vantagens. A sua principal desvantagem refere-se a possibilidade, sob irradiação, de reação com os nêutrons, o que leva à produção de partículas α (gás hélio), conforme:



e ao inchamento das peças que o contenham. Este problema é usualmente contornado diluindo-se seus compostos em matrizes de outros materiais transparentes aos nêutrons ^{2,3}.

Tabela 1 - Propriedades de materiais possíveis absorvedores ².

material	n° atômico	massa atômica	ponto de fusão(°C)	densidade (g/cm ³)	átomo/cm ³ (x10 ⁻²⁴)	σ (barns)	Σ (cm ⁻¹)
boro 10	5	10	2300	2,45	0,148	3840	568
boro	5	10,82	2300	2,45	0,136	755	104
cádmio	48	112,41	321	8,65	0,046	2450	118
disprósio	66	162,51	1400	8,56	0,032	950	35
érbio	68	167,27	1550	9,10	0,033	173	5,7
európio	63	153	900	5,22	0,021	4300	92,5
gadolínio	64	157,26	1350	7,95	0,030	46000	1390
ouro	79	197	1063	19,3	0,059	99	5,8
háfnio	72	178,5	2222	13,1	0,044	105	4,8
hólmio	67	164,94	1500	8,76	0,032	65	2,1
índio	49	114,82	156	7,3	0,038	196	7,3
manganês	25	54,94	1245	7,42	0,081	13	1,08
samário	62	150,35	1052	7,75	0,031	5600	166
prata	47	107,88	961	10,5	0,059	63	3,7

onde σ é a seção de choque microscópica, e Σ é a seção de choque macroscópica.

Portanto, as excelentes propriedades apresentadas pelo boro o habilitam para uso como material para o controle de reatores. São diversas as maneiras pelas quais é utilizado e, dentre todas, este trabalho ocupar-se-á de determinar as condições pelas quais é possível a fabricação do material alumina-carbeto de boro, na forma de pastilhas cilíndricas. O objetivo do presente trabalho é a contribuição ao desenvolvimento de um processo para a fabricação ou produção de corpos cilíndricos do veneno queimável heterogêneo de alumina-carbeto de boro. Para melhor condução da parte experimental, as pastilhas, ao final de processo de fabricação, deveriam obedecer a algumas das propriedades exigidas e constantes em norma interna da COPESP¹. Estas são:

- densidade: as pastilhas deveriam possuir densidade superior a 90 % da densidade teórica;
- homogeneidade dimensional: devem ser obtidas, ao longo do processo, um conjunto de pastilhas homogêneas quanto às dimensões, massas e portanto, densidades. O processo deve ser capaz de fornecer pequenas variações de altura, diâmetro e massa, de produto para produto.
- teor de boro 10 nas pastilhas igual a $8,0 \pm 0,3 \text{ mg/cm}^3$: neste caso, a dispersão de carbeto de boro deve ser tal que o boro 10 seja homogeneamente distribuído pela matriz de alumina. Foi feita, aqui, uma tentativa para a obtenção deste requisito.

Para a fabricação das pastilhas, utilizou-se das técnicas de metalurgia do pó aplicadas ao material cerâmico alumina-carbeto de boro. Dentre todas, julgou-se necessárias a moagem, homogeneização e atomização, no preparo dos pós, compactação e sinterização. Um estudo das possíveis interações químicas entre os materiais constituintes das pastilhas foi também conduzido, sendo de fundamental importância para a determinação de condições limite de processamento.

Para que o leitor interaja gradativamente com o seu conteúdo, estruturou-se este trabalho da seguinte maneira:

- primeira parte: tem como objetivo fornecer ao leitor uma visão global do trabalho, justificando a importância do material alumina-carbeto de boro na área nuclear e introduzindo as

etapas necessárias à sua obtenção. Está dividida em 3 capítulos. O capítulo I descreve resumidamente as formas de aproveitamento do boro em reatores nucleares. O capítulo II trata dos fundamentos teóricos das etapas utilizadas para a fabricação das pastilhas. Dada a possibilidade de reações químicas entre estes materiais, no capítulo III são enfatizadas as suas propriedades químicas. Estes 3 capítulos são a base para o entendimento dos procedimentos experimentais aqui adotados e resultados obtidos, detalhados posteriormente;

- segunda parte: descreve-se no capítulo IV o método experimental utilizado. O processo de fabricação utilizado, os reagentes químicos, equipamentos de laboratório, métodos de caracterização e os estudos adicionais são aqui detalhados;

- terceira parte: dividida em quatro capítulos, trata da discussão dos resultados obtidos para cada uma das vias de fabricação utilizadas, comparando-os. O capítulo V fornece os resultados de caracterização física e química dos materiais alumina e carbeto de boro. O capítulo VI trata da análise dos resultados de homogeneização, dando ênfase aos chamados "índices de mistura". O capítulo VII analisa comparativamente o que se pode obter em termos de uniformidade de propriedades físicas e dimensionais nas pastilhas compactadas preparadas por vias diferentes. A densificação das pastilhas até o valor especificado¹ e os resultados de interação química obtidos na etapa de sinterização são discutidos nos capítulos VIII e IX, respectivamente;

- quarta parte: com base nos resultados discutidos na terceira parte, conclui o trabalho, oferecendo um possível caminho para fabricação das pastilhas e sugestões para futuros trabalhos na área;

- referências: onde são relacionados os trabalhos que contribuíram para a realização desta obra.

No início dos capítulos VI, VII, VIII e IX julgou-se necessário um pequeno resumo, onde são mencionados os objetivos, as propriedades e variáveis estudadas em cada uma das etapas do processo. Espera-se com isso facilitar o entendimento do assunto aqui abordado, pois o mesmo é de grande importância na área nuclear.

Capítulo I

OS USOS DO BORO EM REATORES NUCLEARES

São três as formas pelas quais o boro é utilizado em reatores nucleares, cada uma delas diferindo quanto à função e objetivos principais. A variedade de compostos de boro utilizados em cada uma delas também deve ser considerada quanto às propriedades particulares a cada aplicação.

A primeira aplicação encontrada para o boro é no controle dos reatores. Com a finalidade de mantê-lo em condições de criticalidade ao longo de toda a sua operação, o boro é utilizado nas chamadas barras de controle. Por meio de sua introdução ou retirada, controla-se a população de nêutrons e, portanto, o número de fissões do combustível nuclear, mantendo-se praticamente constante o nível de potência gerado pelo mesmo. As barras de controle são artefatos fabricados com os próprios materiais absorvedores, como a liga Ag-Cd-In (prata-cádmio-índio), ou podem contê-lo no interior de tubos construídos com materiais de baixa seção de choque de absorção de nêutrons, como o zircaloy. É neste caso que se enquadra o boro, aproveitado na forma de pó ou mais comumente na forma de pastilhas sinterizadas de carbeto de boro (B_4C), enriquecido ou não no isótopo de número de massa 10^3 .

O controle dos reatores também pode ser realizado pelo uso de materiais absorvedores em fase líquida. Neste caso são 3 as formas de utilização: o próprio absorvedor fundido, um seu sal fundido ou um seu sal dissolvido em um líquido. São aproveitados comumente de duas maneiras: contidos em tubos fixos no interior do reator, onde o controle é feito por meio da variação do nível de líquido, ou dissolvidos no próprio fluido refrigerante, onde o controle é feito pela variação da concentração do sal ³. O uso de absorvedores dissolvidos no fluido refrigerante auxilia no "achatamento" do perfil de nêutrons do núcleo devido à maior uniformidade da dispersão da fase líquida pelo reator, face aos arranjos em

varetas. Aumenta-se assim a uniformidade da potência do reator, pois aí o absorvedor está disperso de maneira mais homogênea ⁴. Aqui também encontramos aplicação para o boro, onde se encontra na forma do composto solúvel ácido bórico. Apresenta, face aos seus concorrentes lantanídicos, as vantagens de não ser corrosivo para os materiais estruturais do reator como aço inox e zircaloy, ser estável nas temperaturas de trabalho e, durante irradiação, não ser decomposto formando isótopos radioativos de alta atividade, não contaminando o circuito primário ³. Este tipo de aplicação tem como principal inconveniente a variação do limite de solubilidade do ácido bórico face às variações na temperatura do fluido refrigerante.

A segunda aplicação do boro é para a segurança dos reatores nucleares. São utilizados como materiais absorvedores das barras de segurança, que são barras de reserva que têm por finalidade o desligamento rápido do reator ("scram") em casos de emergência. Sua descida repentina introduz elevada reatividade negativa no interior do núcleo do reator. Os nêutrons são, portanto, absorvidos rapidamente, as fissões cessam e o reator é desligado.

Como terceira forma de utilização encontramos o boro nos chamados venenos queimáveis, idealizados inicialmente por A. Radkowsky em 1951, quando formulou o princípio de aplicação desta classe de materiais ^{2,3}. Os venenos queimáveis, também chamados de absorvedores queimáveis de nêutrons ("neutron burnable absorbers"), "são materiais introduzidos propositalmente em um reator para auxiliar o controle a longo prazo das mudanças de reatividade pela sua queima progressiva"⁵. Em outras palavras, têm como objetivo principal a compensação do excesso de reatividade do reator, permitindo assim uma menor sobrecarga e desgaste dos materiais das barras de controle, e a diminuição da produção de xenônio, que minimiza problemas de envenenamento. Proporcionam com isso um maior tempo de utilização da carga de combustível nuclear, com aumento de sua queima, ajustando a distribuição e o nível dos picos de potência no início do ciclo, reduzindo-se assim os custos da geração de energia elétrica por meio das reações de fissão nuclear.

Duas são as classes de venenos queimáveis: os chamados discretos ("discrete" ou "separated burnable poison"), onde varetas que o contém são colocadas em lugar de varetas de elemento combustível no núcleo do reator, e os chamados integrais ou homo-

gêneos, onde o veneno é homogeneizado diretamente com o combustível nuclear ou colocados em pastilhas no interior das varetas de combustível. Neste caso, o exemplo mais comum é o material urânio-gadolinia, cujo desempenho e comparação com outros arranjos são avaliados em diversos trabalhos ^{6, 7, 8, 9, 10, 11}. Os "clusters" (conjunto de varetas) de venenos queimáveis integrais são arranjos onde suas propriedades podem ser melhor aproveitadas ¹².

Vários são os compostos de boro utilizados como venenos queimáveis, e dentre eles podemos citar os diboretos de titânio e zircônio ¹³ e o carbeto de boro. Estes são utilizados usualmente diluídos em matrizes metálicas ou cerâmicas de baixa seção de choque de absorção. Os vidros pyrex, onde também é encontrado o boro, são utilizados, por exemplo, nos reatores da Westinghouse¹⁴. O veneno queimável alumina-carbeto de boro, objeto de estudo deste trabalho, foi introduzido no núcleo do reator inicialmente na forma de pastilhas contidas no interior de varetas de aço inox. Dado o nível de envenenamento residual elevado ao final do ciclo provocado pelo ferro, o material das varetas foi substituído pelo zircaloy ¹⁵.

São vários os trabalhos realizados com o intuito de avaliar o desempenho do combustível nuclear quando da utilização dos venenos queimáveis alumina-carbeto de boro. Nestes o tipo de disposição dos venenos no interior do núcleo também é analisado. Segundo DOSHI et alli ^{14, 16}, a utilização de pastilhas de alumina-carbeto de boro em forma de anéis colocados no interior de dois tubos concêntricos de zircalloy, com fluxo de água passante pelo interior do tubo interno (os chamados "wet annular burnable absorbers") permitiu o aumento da "queima" do combustível nuclear e maximizou a utilização do veneno. RADFORD et alli ¹⁷ também confirmam o melhor desempenho de absorvedores queimáveis construídos neste arranjo face aos arranjos tradicionais de venenos sólidos (os chamados "dry solids burnable absorbers"). Estes entram em detalhes sobre aspectos como propriedades nucleares, projeto e fabricação de barras concêntricas e produção do veneno anelar, enfatizando as vantagens no uso do material absorvedor carbeto de boro diluído em matriz de alumina. A disponibilidade, baixos custos e facilidade na fabricação de peças que o contenham, alta resistência e estabilidade mecânica, estabilidade química com o material de revestimento e estabilidade à irradiação da alumina ¹⁸ são os fatores citados como motivadores ao uso do mesmo. Estas características são também enfatizadas por outros autores ^{3, 4, 15}.

O uso de venenos queimáveis integrais de alumina-carbeto de boro é discutido comparativamente com arranjos urânio-gadolínio e "boride-coated UO₂" (urânio revestida por camada de boreto) por BACHMAN et alii ⁷, mostrando que os primeiros são mais recomendáveis ao uso em ciclos longos de operação, dadas as suas características de reatividade. A discussão sobre o uso de venenos queimáveis discretos é feita comparativamente a outros arranjos em vários trabalhos ^{9,14,15,16,17}. DEMARS et alii ¹⁹ procuram avaliar o desempenho de materiais de controle sob irradiação, obtendo-se aí dados relativos ao comportamento de varetas de alumina-carbeto de boro. Uma boa revisão sobre as propriedades mecânicas destas pastilhas é feita por NETO ²⁰.

Dentre as formas de utilização acima citadas, este trabalho ocupar-se-á da fabricação dos venenos queimáveis de alumina-carbeto de boro. Os fundamentos teóricos sobre cada um dos passos utilizados serão dados no capítulo seguinte.

Capítulo II

TÉCNICAS PARA A FABRICAÇÃO DE PEÇAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO (FUNDAMENTOS)

Para a fabricação de peças sólidas à partir de pós de determinado material são usualmente utilizadas técnicas como: preparo ou pré-compactação, que compreende a moagem, homogeneização, secagem, a compactação e sinterização ²¹, dentre outras. Com a utilização de técnicas como a prensagem a quente ("hot-pressing"), pode ser reduzido o número de passos necessários à obtenção do produto final, combinando-se em uma única etapa compactação e a sinterização. Uma breve introdução sobre as técnicas para a fabricação das pastilhas do veneno queimável heterogêneo alumina-carbeto de boro será dada a seguir.

II.1. Preparo dos Pós

II.1.1. Homogeneização

A operação unitária homogeneização é fundamental na fabricação das pastilhas do veneno queimável alumina-carbeto de boro. Seu objetivo principal é o fornecimento do maior grau de homogeneização possível entre dois ou mais sólidos ^{22, 23} relativamente àquele desejado ou especificado. Sendo uma das primeiras etapas do processo, estudos para a determinação das melhores condições de operação devem ser conduzidos, dada a necessidade da obtenção de um produto com uniformidade de propriedades, em especial a absorção de nêutrons, ao longo de todo o volume da pastilha. POUX ²² e CLUMP ²⁴ citam os parâmetros mais importantes envolvidos numa operação de homogeneização, agrupando-os em três classes:

- os relativos às características físicas dos sólidos, como forma e dimensões de partículas, densidade, teor de umidade, etc.;
- os relativos às características do equipamento, como geometria, dimensões, materiais de construção;
- os relativos às condições de operação, como velocidade de rotação e massa dos materiais.

Uma teoria que fundamente a operação de mistura ainda não foi bem estabelecida. Entretanto, é consenso considerar-se que três sejam os mecanismos pelos quais ela é realizada:

- difusão, que se caracteriza pela movimentação aleatória das partículas sólidas individuais. Considera-se como sendo análoga à difusão em gases e líquidos, e é necessária para a produção da homogeneidade em pequena escala (microscópica) ^{22, 23};
- convecção, que se caracteriza pelo movimento de grupos de partículas, sendo análoga à turbulência em fluidos ²⁴, e é responsável pela homogeneização em grande escala (macroscópica) ²³;
- cisalhamento ("shear mixing"), que ocorre pelo escorregamento de planos de partículas por toda a massa sólida, sendo esta considerada uma combinação dos dois primeiros ²² e análoga ao escoamento laminar de um fluido ²⁴.

Quanto ao estado físico das partículas que as constituem, as misturas são classificadas em dois grupos principais :

- o das misturas com livre fluxo ou "free-flowing mixtures", onde geralmente é permitida a livre movimentação das partículas, independentemente umas das outras. Considera-se o atrito entre elas desprezível;
- o das misturas coesivas ou "cohesive mixtures", onde geralmente há algum mecanismo de ligação entre as partículas e portanto a movimentação é realizada em grupos ²⁵.

As misturas também são classificadas quanto à ordem ou desordem na distribuição das partículas pela massa sólida. Vários são os tipos, dentre os quais podemos citar as idealmente ordenadas, randômicas ou aleatórias, ordenadas, perfeitas, perfeitamente aleatórias, etc. Estas definições são encontradas e detalhadamente explicadas nos trabalhos de HOGG ²³ e FAN & CHEN ²⁵.

O conhecimento destas características e dos mecanismos de homogeneização permite a elaboração de modelos matemáticos convenientes, que representem seu comportamento. FAN & CHEN ²⁵ aplicam as leis da difusão de Fick para análise dos mecanismos nos tipos de misturas citados, considerando-as como ideais, isto é, sistemas compostos por partículas de mesmas dimensões e densidades. Quando analisam misturas "free-flowing", onde o processo de difusão é o predominante, a analogia é feita com a expressão da segunda lei:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

onde C = concentração de um dos materiais da mistura, t = tempo decorrido de homogeneização, D = difusividade e x = posição relativa à um determinado referencial tomado sobre a amostra analisada. Quando aplicada ao movimento das partículas na direção do eixo de um misturador rotativo horizontal, nos leva à equação geral:

$$\frac{\partial p(x,n)}{\partial n} = D_a \cdot \frac{\partial^2 p(x,n)}{\partial x^2} \quad (3)$$

onde n = número de rotações aplicadas pelo equipamento, x = distância da partícula à uma das paredes, p(x,n) = concentração relativa das partículas, obtidas ao longo de todo o comprimento L do equipamento, e D_a é o coeficiente de difusão relativo à direção axial. Os autores determinam as soluções para esta equação quando o equipamento é considerado como um cilindro infinito. Quando o mecanismo predominante é o de cisalhamento ou da difusão-convecção (ocorrendo principalmente nas misturas coesivas), a analogia é feita com a equação da segunda lei:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

onde o segundo termo é o correspondente à chamada velocidade de sedimentação ("drift velocity"), e V é o coeficiente de sedimentação. Pode ser demonstrado que estes modelos são bem aplicados para condições próximas à de uma mistura ideal ²⁶. A convecção é analisada pelo modelo de formação de camadas estriadas de sólidos, que se processa por divisão e recombinação de camadas anteriores, sendo a massa de material repetidamente submetida a sucessivos mecanismos de mistura deste tipo. Este modelo implica na identidade do valor médio de concentração por todas as células da massa e, portanto, na uniformidade da distribuição destes valores por todas as células. Entretanto, em cada célula individual, a concentração pode não estar necessariamente distribuída de maneira uniforme.

Na análise das misturas coesivas devem ser examinadas as interações existentes entre as partículas sólidas. FAN et alii ²⁵ identificam três principais tipos, sendo elas as forças devidas à carregamentos eletrostáticos, as forças de Van der Waals e as forças devidas à umidade relativa do ar ambiente. A primeira delas é muito dependente da natureza das partículas e, mais especificamente, de sua condutividade elétrica ²⁷, sendo atribuída às forças atrativas entre partículas carregadas com sinais opostos ²⁵. As forças de Van der Waals, inversamente proporcionais ao quadrado da distância entre as superfícies das partículas quando estas estão separadas por uma distância maior que as suas próprias dimensões ^{25, 27}, são várias ordens de magnitude maiores que as eletrostáticas ²⁷. As forças devidas à umidade, quando esta se encontra presente em um sistema qualquer de partículas, são as dominantes e têm influência direta na magnitude das anteriores ²⁵. Esta pode estar presente no sistema em duas formas diferentes. Quando o valor de umidade relativa se encontra abaixo de um valor crítico (65 à 80%) temos apenas a formação de uma fina camada de vapor adsorvida sobre a superfície do material. Quando acima deste valor, pontes de ligação líquida entre as camadas são formadas por condensação, aumentando-se assim a intensidade das forças de Van der Waals, pela diminuição das distâncias entre as partículas ^{25, 27, 28, 29}. Estas pontes são estáveis sempre que a tendência à evaporação do líquido que a compõe for igual à tendência do vapor d'água condensar-se sobre ela ^{28, 29}. Nos trabalhos de COELHO & HARNBY ^{28,29}, utiliza-se da teoria de Brunauer-Emmet-Teller (BET) da adsorção gasosa na modelagem teórica da formação e estabilidade destas pontes líquidas. Em HAUSNER ³⁰ estuda-se a influência das condições do meio no escoamento de pós de cobre eletrolítico e

alumina, constatando-se que um aumento na umidade relativa do ar em geral aumenta o tempo de escoamento, pela diminuição de sua escoabilidade.

Entretanto, misturas ideais ou aproximadamente ideais não são a maioria dos casos práticos. Quando é efetuada a homogeneização de sólidos particulados de diferentes dimensões e densidades, o fenômeno da segregação é freqüente, sendo danoso ao seu bom desempenho. A diferença nas dimensões das partículas é o fator que contribui com maior peso à sua ocorrência.

A segregação é um fenômeno que ocorre principalmente quando lidamos com misturas do tipo "free-flowing", ocorrendo também, mas em menor escala, nas misturas do tipo coesivas. A ausência de forças que restrinjam a movimentação de suas partículas, à primeira vista uma das vantagens no trabalho com este tipo de mistura, não impede também a ocorrência da segregação. Consideram-se como sendo três os principais mecanismos de segregação ^{22, 25, 27, 31, 32}:

- segregação devida à trajetória da partícula ("trajectory segregation"): este mecanismo se explica pelo fato de ser tanto maior a distância (ou trajetória) percorrida por uma partícula projetada horizontalmente em um fluido, quanto maior for o seu diâmetro D ³¹. Esta distância, também chamada de distância de parada do movimento, é inversamente proporcional à viscosidade do fluido, sendo dada pela expressão:

$$d = v_0 \rho D^2 / 18 \eta \quad (5)$$

onde η é a viscosidade, ρ é a densidade e v_0 a sua velocidade inicial. Infere-se daí que uma partícula com diâmetro $2D$ percorre uma trajetória 4 vezes maior que uma partícula com diâmetro D ;

- percolação: é o fenômeno mais comum à segregação ^{25, 27, 31, 32}. Ocorre quando em um sistema composto por partículas de diferentes dimensões provoca-se uma perturbação (mecânica, p.ex.), havendo a tendência ao rearranjo do empacotamento inicial. As partículas de menor dimensão tendem a passar para as camadas inferiores de pós mais facilmente que as maiores, havendo a tendência na movimentação das mesmas para baixo. É um fenômeno

onde partículas de menor dimensão são drenadas através dos interstícios formados entre as partículas maiores, e que controla a distribuição microscópica de partículas de fluxo livre e de aglomerados de partículas coesivas ²⁵. Pode ocorrer espontaneamente se a razão entre os diâmetros das partículas menor e maior, respectivamente, for menor que o valor crítico 0,155 ³² ;

- ascensão das partículas maiores por vibração: este mecanismo ocorre quando promove-se uma vibração da massa de partículas, provocando a ascensão das maiores, mesmo que estas sejam mais densas que as menores ²².

No caso das misturas coesivas, duas são as formas de segregação predominantes. A primeira delas refere-se à segregação dos constituintes da mistura ("constituent segregation"), que ocorre em duas etapas, segundo LAI et alii ^{25,33}:

- separação das partículas menores aderidas de suas carregadoras;

- a união destas partículas com as outras de mesma dimensão ou outras partículas carregadoras.

Quando a última ocorre, podemos obter uma melhor homogeneização ³³. A primeira ocorre pela segregação das próprias unidades ou grupos da mistura coesiva (a chamada "ordered unity segregation"), devido à diferença nas dimensões das partículas aglomeradas. Alguns fatores que podem minimizá-la são discutidos em POUX et alii ²².

Depreende-se daí que um modelo para a homogeneização entre sólidos que não leve em conta os efeitos da segregação é no mínimo impreciso, dado que segregação e homogeneização competem entre si. Qualquer resultado obtido dependerá, portanto, do equilíbrio dinâmico segregação ↔ homogeneização. Vários são os trabalhos que se ocuparam da elaboração de modelos para estes sistemas, que representem este equilíbrio. Em sua modelagem do mecanismo de difusão em misturas de livre fluxo, FAN & CHEN ²⁵ estudam o fenômeno considerando que, em qualquer instante do processo, a concentração do componente chave da mistura em função do tempo t e da posição relativa r ao eixo do cilindro $C(r,t)$ é a soma de duas componentes independentes, chamadas de função homoge-

neização $C_h(r,t)$ e função segregação $C_s(r,t)$. Aplicando estas definições na equação da segunda lei de Fick, obtiveram as expressões matemáticas para ambas as componentes. Outro trabalho que fornece modelo matemático para a homogeneização e leva em conta os fenômenos de segregação é o de STREK et alii ³⁴, que efetua a análise assumindo como mecanismo predominante a difusão, mistura binária de sólidos particulados, misturados radialmente em um cilindro rotativo horizontal. A lei enunciada por estes autores para a segregação na difusão é a seguinte: "o fluxo de massa perpendicular à uma dada área é diretamente proporcional ao gradiente de concentração na direção do transporte de massa e inversamente proporcional ao tempo de homogeneização". Sendo $(\delta m / \delta t)$ o fluxo de massa m do componente chave, $D(t)$ o coeficiente de difusão devido à segregação, $\delta C_s(r,t) / \delta r$ o gradiente de concentração devido à segregação em função da posição relativa r , esta lei pode ser matematicamente expressa pela equação:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -D(t) \cdot \frac{\partial C_s(r,t)}{\partial r} \quad (6)$$

onde $D(t) = D_s / t^k$, sendo k uma constante de valor numérico maior do que 1, D_s a difusividade devida à segregação e t é o tempo de homogeneização.

Apesar de essencialmente teóricos, a utilidade da modelagem também pode ser verificada em situações práticas ^{26, 35, 36, 37, 38}, onde é desejado o conhecimento do comportamento da mistura. Nestas, entretanto, atenção deve ser dada também à avaliação da qualidade da mistura de sólidos, efetuada com o intuito de avaliarmos o desempenho desta operação, sendo vários os métodos existentes. Estes normalmente tomam por procedimento a comparação entre os resultados obtidos pela determinação da concentração de um dos componentes da mistura (o chamado componente chave) pela análise de amostras de pó homogeneizado (técnicas ópticas, radioativas, de congelamento, colorimétricas, etc.²²) com os resultados exigidos ou considerados satisfatórios. Nos trabalhos de HOGG²³, CLUMP ²⁴, FAN et alii ²⁵, CARSTENSEN & PATEL ²⁶, WILLIAMS ²⁷, THIEL & STEPHENSON ³⁹, SHIN & FAN ⁴⁰, BRYAN et alii ³⁵ são oferecidos ou discutidos alguns parâmetros utilizados para avaliação e determinação de índices de mistura. No trabalho de POUX et alii ²² são apresentados 48 destes índices, utilizados por diferentes pesquisadores, agrupados em 4 classes principais. As três primeiras classes tomam por base critérios de avaliação estatísticos, diferentes em cada caso, sendo as duas primeiras referentes aos índices

para misturas binárias e a terceira a sistemas com número de componentes maior que 2. A quarta classe define índices com base em critérios experimentais. Em WEINDENBAUM ⁴¹ encontra-se uma revisão dos diversos métodos e índices utilizados para determinação do grau de homogeneização entre sólidos. As técnicas de amostragem são também por ele discutidas.

Finalmente, são necessárias algumas considerações sobre os equipamentos utilizados, pois estes têm influência direta na qualidade da mistura de sólidos. Para indução dos mecanismos de convecção e difusão, são três as vias principais utilizadas: agitação mecânica, forças pneumáticas e ação gravitacional, com os misturadores podendo ser classificados conforme este critério, segundo BERGH ⁴². Na primeira classe podemos citar os tambores rotativos e os misturadores em V, onde a mistura se faz por tombamento de camadas de material sobre as camadas adjacentes, isto se devendo à rotação do equipamento. Representantes mais comuns dos misturadores pneumáticos são os misturadores por leito fluidizado, onde a ação da gravidade e convecção são os principais agentes de mistura. Por ação gravitacional podemos citar os silos em forma de cone ("silo cone blenders"). Em POUX et alii ²² são avaliados o desempenho de diversos tipos de misturadores.

Os critérios de seleção de um misturador para a homogeneização de dois ou mais materiais sólidos são encontrados nos trabalhos de POUX et al. ²², CLUMP ²⁴, WILLIAMS ²⁷, WEINDENBAUM ⁴¹ e BERGH ⁴². De maneira geral, os passos a serem seguidos envolvem, dentre outros, as determinações de uma equação apropriada para os índices de mistura e variância, das propriedades físicas dos materiais e suas características de escoamento, e da qualidade exigida e da adaptabilidade do mesmo à planta industrial. Note-se portanto a importância da união entre a modelagem teórica e as condições permissíveis existentes na prática.

II.1.2. Moagem

A operação unitária moagem tem como finalidade a criação de área de superfície por redução das dimensões das partículas individuais de um pó ²³. Durante o seu

transcorrer há, portanto, contínua mudança na distribuição de tamanhos de partículas, acompanhada do decréscimo em seu tamanho médio ⁴³. Por meio desta consegue-se também tornar mais uniforme a distribuição dimensional das partículas, e este fato tem marcante influência nas etapas de compactação e sinterização analisadas adiante.

Para a redução das dimensões das partículas de um pó consideram-se dois como sendo os mecanismos principais:

- quebra ("breakage"), onde a partícula é quebrada em unidades menores, podendo ser feita analogia com uma reação química onde partículas maiores "reagem" no moinho produzindo um conjunto de partículas menores ²³;

- fricção ou abrasão ("attrition") onde são retiradas por atrito, e não por impacto, apenas as camadas superficiais da partícula, desbantando-as. Este mecanismo é o predominante na fase final da moagem, quando as dimensões das partículas são suficientemente reduzidas.

O primeiro mecanismo é o predominante na fase inicial ⁴². Aditivos para melhor condução da operação podem ser utilizados, atuando especificamente em cada um dos mecanismo citados ⁴⁴.

A modelagem matemática da operação de moagem é encontrada nos trabalhos de HOGG ²³, AUSTIN et alii ⁴⁵ e GUREVITCH et alii ⁴⁶. TASSERIE et alii ⁴³. A equação proposta com base em dados experimentais é a seguinte:

$$X_m = k \cdot t^2 \quad (7)$$

que representa a variação do diâmetro médio das partículas X_m com o tempo de moagem t , sendo k uma constante de proporcionalidade. A moagem de misturas de pós com diferentes propriedades é discutida em FUERSTENAU et alii ⁴⁷.

A importância da operação de moagem e das características dimensionais dos pós em etapas subsequentes de processamento é discutida por vários autores. Simulando a compactação isostática a frio de combinações binárias de pós de diferentes tamanho

médio de partícula, KONAKAWA & ISHIZAKI ⁴⁸ concluem que este tipo de combinação resulta sempre em maiores densidades a verde em relação às obtidas para pós preparados por partículas de mesmas dimensões. Este fato é explicado pela alocação das partículas menores nos interstícios existentes entre as maiores. YEH & SACKS ⁴⁹ estudaram as diferenças nas densidades de corpos de prova sinterizados cujos pós originais possuíam partículas de mesmas dimensões médias, mas distribuições dimensionais diferentes. Concluíram que os pós com distribuição mais larga apresentaram maiores densidades à verde e, portanto, podem atingir determinado valor de densidade sinterizada mais rapidamente face àqueles com distribuição mais estreita. SMITH & MESSING ⁵⁰ utilizaram duas classes de pós, uma possuindo diâmetro médio de partícula inferior 0,5 μm e outra constituída por pós mais grosseiros, cujas dimensões de partículas ficaram ao redor de 4 à 5 μm . Após sinterização de corpos preparados por misturas de ambas as classes, observaram também que seu uso permite a obtenção de peças mais densas. Em HAUSNER ³⁰ discute-se a influência do tamanho das partículas do pó nos tamanhos de grão obtidos após sinterização e sobre a resistência à verde de pós compactados. Portanto, a determinação das melhores condições de moagem para obtenção de partículas com dimensões desejadas torna-se de grande importância no controle das características finais de um produto.

Relativamente aos equipamentos utilizados nas operações de moagem, os tipos mais comuns são ⁵¹ os moinhos de bolas, onde a ação pode se dar por tombamento e atrito. Nos moinhos de tombamento, a taxa de produção de partículas mais finas depende da velocidade de rotação e do diâmetro da câmara de moagem. Em ZENG & FORSBERG ⁵² é discutida a influência da carga de material e dos elementos de moagem na performance energética do moinho e na redução das dimensões das partículas.

II.1.3. "Spray-drying"

Para facilitar a compactação ou manuseio de pós de materiais que apresentem elevado atrito entre as partículas, é usual efetuar-se a reunião de várias destas partículas em aglomerados maiores. A redução na área de superfície específica do pó, por aglomeração, permite a redução do atrito global da massa, aumentando a sua escoabilidade.

Uma das técnicas utilizadas com esta finalidade é a do "spray-drying" ⁵³ (secagem por pulverização ou nebulização).

Na técnica de "spray-drying" uma suspensão é fragmentada em gotículas, após seu lançamento no interior de uma câmara aquecida internamente, que faz com que o líquido da suspensão se separe dos sólidos por evaporação. As partículas sólidas, então isoladas umas das outras na suspensão, tomam a forma das gotículas, sendo portanto por este mecanismo aglomeradas. A adição de um aglomerante à suspensão é desejável, pois aumenta a resistência mecânica dos aglomerados. Apresenta como vantagens o fato de ser uma operação contínua e que permite o controle das dimensões dos aglomerados, e portanto de sua densidade, e teor de umidade.

Os sistemas de secagem por pulverização dispõem das seguintes unidades principais: sistema injetor de carga e atomizador, sistema de produção ou injeção de gás quente, câmara de secagem, sistema de separação sólido-gás e sistema de descarga do produto ^{53,54}. Os tipos de atomizadores utilizados são:

- o centrífugo ou rotativo, onde a suspensão é introduzida pela parte superior da câmara após passagem pelos furos de um disco rotativo horizontal, tendo como principais vantagens a produção de aglomerados de dimensões uniformes e a obtenção de altas taxas de alimentação, e como desvantagens a obtenção de aglomerados de dimensões reduzidas e as grandes dimensões necessárias à torre de pulverização, para maior eficiência na secagem ⁵⁴;
- pneumático com uma corrente de alimentação, que é capaz de produzir aglomerados maiores utilizando-se de câmaras de secagem menores, tendo como desvantagem a necessidade de altas pressões para forçar a passagem da suspensão pelo bocal, o que causa desgaste devido à erosão provocadas pelas partículas ^{53,54};
- pneumático com dupla alimentação, que permite a obtenção de aglomerados num maior intervalo de dimensões. Utiliza-se usualmente de bocais com furos maiores que os das técnicas anteriores, o que minimiza o desgaste dos mesmos. Neste caso a fragmentação da corrente líquida é provocada pelo ar injetado. O jato de gás a elevada velocidade colide com a corrente líquida de suspensão que sai pelo bocal, fragmentando-a, em contraposição às ou-

tras duas técnicas, onde a pulverização é feita forçando-se a passagem da suspensão a alta pressão pelo bocal ou pelo disco rotativo.

As condições de atomização influem em algumas das propriedades dos aglomerados de partículas da seguinte maneira ⁵³:

- distribuição dimensional e dimensões das partículas: serão tanto maiores quanto maior for a concentração de sólidos na suspensão e quanto menores forem as pressões de injeção utilizadas;
- densidade, função da concentração de sólidos na suspensão e da temperatura. Quanto maior a temperatura maiores serão os volumes das partículas (dada a alta taxa de evaporação do líquido), sendo menores portanto suas densidades;
- teor de umidade, função das temperaturas de entrada e saída da suspensão, de sua taxa de alimentação e da concentração de sólidos na suspensão.

O conhecimento das características físicas das suspensões é fundamental na previsão das características dos aglomerados de partículas após o “spray-drying”. Sabe-se que, em geral, um aumento em sua densidade resulta na diminuição da densidade dos aglomerados. Apesar de levar mais material a cada gota de tamanho fixo, a evaporação do líquido tende também a aumentar o seu volume ⁵⁴. Maiores densidades dificultam também o escoamento da suspensão até o bocal de atomização. FRITH et alii ⁵⁵ tentam modelar matematicamente o comportamento de algumas propriedades de suspensões, frisando as dificuldades existentes no seu estabelecimento, principalmente onde é elevada a quantidade de sólidos. Outros autores também analisam o comportamento das suspensões (reologia), e dentre eles podemos citar CHENG ⁵⁶, BOSSIS & BRADY ⁵⁷, RUSSEL & GAST ⁵⁸, e o trabalho de WOODCOCK ⁵⁹.

Encerra-se assim o estudo das vias de preparo ou pré-compactação, passando-se agora ao estudo das técnicas responsáveis pelo fornecimento das características finais das pastilhas: a compactação e sinterização.

II.2. Compactação

A técnica de compactação tem por princípio a aplicação de pressão em pós, acondicionados inicialmente em uma matriz, de modo a convertê-los a um sólido com configuração geométrica definida. É largamente utilizada na fabricação de peças sólidas, pois face a outras técnicas, é simples e permite altas taxas de produção ⁶⁰.

Considera-se como três o número de mecanismos de compactação, em ordem de ocorrência:

- rearranjo, onde as partículas inicialmente num estado folgado, solto, cuja densidade se aproxima da densidade aparente do pó, passam a fazer parte de um arranjo mais fechado, denso;
- deformação elástica, onde os pontos de contato entre as partículas começam a se deformar, o número de coordenação aumenta e o fenômeno de escorregamento começa a ocorrer;
- deformação plástica, onde a propagação da deformação se estende às próprias partículas, as regiões de contato tornam-se cada vez mais largas, as distâncias entre as partículas tornam-se cada vez menores, produzindo-se deformação permanente no material.

Depreende-se daí que, ao aumentarmos as pressões de compactação, a densidade da peça (nesta etapa chamada de densidade verde ou "green density") aumenta, dado o aumento no fator de empacotamento das partículas. Há, portanto, contínua redução em sua porosidade. Entretanto, aumentos excessivos não contribuem sobremaneira para a densificação, pois após remoção da pressão o material tende a aliviar as suas tensões por meio de relaxamento elástico, expandindo-se a um volume maior. Se a resistência mecânica dos aglomerados for insuficiente pode haver o rompimento da peça. Um quarto mecanismo, o da fragmentação, pode então fazer parte da operação.

Dentre as técnicas utilizadas em compactação podemos citar as seguintes:

- compactação simples ou por simples ação ou uniaxial, onde o material é compactado por meio de ação de apenas um dos punções da prensa. Sendo a força ou pressão aplicada decrescente com o afastamento da superfície da pastilha que está em contato com o punção superior, a densidade a verde também decresce neste sentido. O produto final apresentará menor homogeneidade nas densidades, ao longo de todo o seu volume (decrescentes no interior da pastilha com o aumento da distância ao ponto de aplicação da força);
- compactação por dupla ação ou biaxial: nesta técnica, tanto punção inferior quanto superior atuam na compactação. Neste caso, as forças aplicadas decrescem no sentido das superfícies em contato com os punções para o centro da pastilha, esperando-se um valor mínimo de densidades nesta região. Face à técnica anterior, as pastilhas apresentam maior homogeneidade de densidades ao longo de todo o seu volume;
- compactação isostática: onde a pressão é aplicada não somente nas superfícies superior e inferior da peça, mas também em sua superfície lateral. É a que permite obter peças com maior homogeneidade de densidades. Nesta classe pode ser incluída a compactação isostática a quente, discutida adiante.

Deve ser observado que, devido a existência de gradientes de pressão ou de força aplicados na direção do eixo central de uma peça cilíndrica, estes serão tanto maiores quanto maiores forem as relações H/D (altura/diâmetro) das pastilhas. Isto se deve ao aumento do atrito entre pó e paredes da matriz, por aumento de sua área superficial lateral. Alguns dos aspectos importantes da compactação que devem ser estudados para a melhoria da qualidade dos produtos obtidos são o atrito entre o material e as paredes da matriz, reduzido pelo uso de lubrificantes e discutidos por GERMAN ²¹, velocidade de compactação e extração da peça, e temperatura (no caso de prensagem a quente).

Para estudo do comportamento de materiais face à compactação, THOMPSON ⁶¹ propôs formulação matemática para estimar a distribuição de propriedades como a taxa de densificação, com base nos efeitos de fricção (atrito) e geometria, em peças cilíndricas, partindo de considerações sobre tensões radiais e axiais aplicadas. Com base no sistema de coordenadas da Figura 1, adotado sobre um corpo cilíndrico (equivalente a uma pastilha):

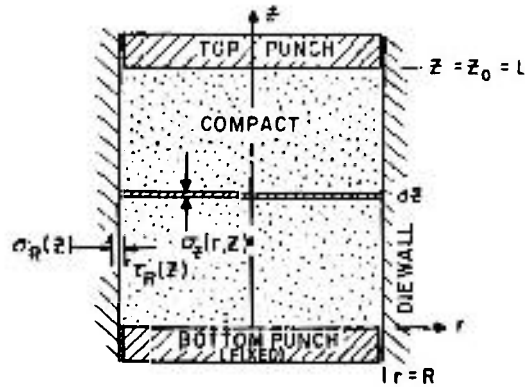


Figura 1 - Sistema de coordenadas cilíndricas adotados sobre a pastilha.

a lei que relaciona σ_z , a tensão axial normal no pó, com a pressão de compactação ao longo do eixo central da peça $C(z)$, pode ser dada por uma equação de segundo grau em r , representada por:

$$\sigma_z = \sigma_z(r, z) = r^2 f(z) + C(z) \quad (8)$$

onde r é o raio da pastilha e $f(z)$ uma função da altura z . Para as tensões de compressão τ foi proposta a seguinte equação:

$$\frac{\partial \sigma_z}{\partial z} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial (r \tau)}{\partial r} \quad (9).$$

O mesmo autor propõe modelo para o problema do "end-capping" ⁶², comum na compactação de pós cerâmicos. Este fenômeno corresponde a uma separação da camada superior da pastilha, outrora em contato com o punção, e que usualmente toma a forma de cone. A hipótese sugerida para a explicação do fenômeno é a seguinte: quando da ejeção das peças cilíndricas da matriz de compactação, a superfície em contato imediato com o punção sofre um alívio em suas tensões devido à retirada do mesmo, enquanto que a superfície lateral ainda permanece sob tensão devido ao contato com as paredes da matriz. Se ao material não for permitido o alívio de tensões existentes nesta direção, uma trinca pode surgir, propagando-se e originando a falha. Modelos propostos para a avaliação da resistência a verde de peças cilíndricas são encontrados nos trabalhos de THOMPSON ⁶³, GERMAN ⁶⁴ e NEWTON et alii ⁶⁵.

Um modelo básico para a compactação de pós foi desenvolvido por GERMAN ²¹, que parte do balanço de forças na pastilha na direção de sua aplicação. Para a determinação da pressão P_x em qualquer posição do eixo da peça cilíndrica, a expressão proposta foi:

$$(P_x / P) = \exp(-4 U z x / D) \quad (10)$$

onde P é a pressão total aplicada, x é a distância do ponto considerado ao ponto de aplicação da força, U é o coeficiente de atrito entre as partículas, z é a razão entre tensão axial e normal e D o diâmetro da peça cilíndrica. Outra modelagem da compactação é proposta por BORTZMEYER ⁶⁰. Afirma-se neste trabalho que os modelos de compactação existentes funcionam bem quando aplicados a pós metálicos, mas devem ser aplicados com restrições aos materiais cerâmicos, pois estes apresentam partículas com dimensões bem menores e rigidez maior que as dos pós metálicos. Isto implica em aumento das forças de Van der Waals, aumentando-se assim o atrito entre as partículas e diminuindo-se a sua densidade aparente (menor escoamento). Altera-se, portanto, alguns dos mecanismos de compactação. Partindo de pós de zircônia, assume-se como aproximação comportamento elasto-plástico dos materiais cerâmicos, como adotado em trabalho semelhante por PILPEL et alii ⁶⁶. No caso da compactação de misturas binárias de pós um modelo simples é fornecido por CARSTENSEN et alii ⁶⁷, onde demonstra-se que o comportamento à compactação destas misturas não obedece à equação geral da compactação ⁶⁸:

$$\ln(\epsilon) = -kP + u \quad (11)$$

onde P é a pressão aplicada, k e u são constantes e ϵ a porosidade. Uma equação mais complexa, que toma por referência a equação de COOPER & EATON ⁶⁸ e que se adequou aos dados de compactação obtidos é a seguinte:

$$\ln\{[(1 - \epsilon)^{-1}] - J\} = -aP + \ln(V_A \cdot D) \quad (12)$$

onde J é um parâmetro relacionado com a densidade teórica do sólido e seu volume específico, e V_A é o volume específico ocupado pelos poros. KIM & GEONSEOG ⁶⁹ discutem a equação acima adaptando-a à compactação cíclica, uma técnica menos utilizada mas tam-

bém eficiente na densificação de pós. Tratamento matemático para a técnica de compactação isostática à quente ("hot isostatic pressing") pode ser encontrado no trabalho de LAPTEV ⁷⁰ onde é dada ênfase à otimização de parâmetros como tempo, temperatura e pressão.

II.3. Sinterização

Sabe-se que na compactação é fornecido, para determinada peça, apenas o seu formato geométrico básico. Se, entretanto, desejarmos incrementar os valores de propriedades do material como densidade, resistência mecânica, etc., podemos aplicar ao compactado um tratamento térmico, pois muitas vezes as propriedades desejadas não são atingidas pela aplicação das técnicas de compactação. A sinterização é um destes tratamentos.

A sinterização é um fenômeno que ocorre por meio da coesão entre as partículas do material, isto se devendo ao crescimento dos chamados pescoços nas regiões de contato entre elas. Permite-se assim que o material obtenha maior densificação, retração dimensional, maior resistência, aumento de condutividade elétrica e dureza, dentre outras propriedades ²¹. Aplicada em peças sólidas, é conduzida normalmente em temperaturas da ordem de metade ou dois terços do ponto de fusão do material ²¹ (em graus absolutos), em fornos com diversas configurações, capazes de operar por tempos e temperaturas elevados, esta tendo influência importante nas características finais dos materiais. Na sinterização, parâmetros como temperatura, tempo, dimensões das partículas do pó, e também a composição química do sistema, incluindo-se aí os aditivos e atmosferas utilizadas, são os mais importantes.

Os fornos de sinterização devem possuir dispositivos capazes de controlar as variáveis dos ciclos de operação e a atmosfera de sinterização. São utilizadas predominantemente atmosferas de hidrogênio, amônia, nitrogênio, vácuo, ar ambiente e gases inertes, que apresentam, conforme o material à ser sinterizado, as funções de proteção contra oxidação (no caso do uso de atmosfera não oxidante), remoção de lubrificantes, umidade ou vapores, dentre outras características. Todas devem ser quimicamente compatíveis com os

materiais a serem sinterizados e com os materiais do forno, para que reações indesejadas não ocorram.

Relativamente aos materiais cerâmicos, os mecanismos existentes para a conversão de um pó em um sólido policristalino denso são basicamente os seguintes ⁷¹:

- vitrificação: onde a composição e a temperatura de processamento escolhidos são tais que quantidade suficiente de líquido é formada, eliminando-se a fase gasosa (porosidade) entre as partículas de pó, não havendo mudanças em suas dimensões;
- sinterização em fase líquida: onde a composição e a temperatura de processamento escolhidas são tais que alguma fase líquida se forma, mas em quantidade insuficiente para a remoção de toda a fase gasosa. Mudanças nas dimensões de grãos são necessárias caso elevada densidade seja desejada;
- sinterização em estado sólido: é o mecanismo onde não há formação de fase líquida na temperatura de processamento, e conseqüentemente toda a densificação é conseguida por crescimento dos grãos do material.

Diferentemente dos metais, considera-se que um pó cerâmico possua como elementos constituinte predominante não somente partículas isoladas, mas também aglomerados de partículas, conforme discutido por LANGE ⁷². Estes podem ser classificados em aglomerados rígidos, formados por partículas parcialmente sinterizadas, e fracos, formados por partículas ligadas entre si por meio de forças de Van der Waals. Estes influenciam de maneira efetiva a sinterização dos pós cerâmicos, pois o número de coordenação das partículas constituintes determina a quantidade de poros existentes e, portanto, se estes poderão ou não ser eliminados durante este tratamento. Prova-se que poros com raio menor que um determinado valor crítico são eliminados, enquanto que os que possuem valor maior que este são os que mantêm o valor da densidade abaixo do valor teórico ⁷².

Vários são os trabalhos que tratam da sinterização de materiais cerâmicos. SHAW ⁷³ discute os modelos para a sinterização de materiais cerâmicos que levam em conta os mecanismos de densificação e crescimento ("coarsening ") das partículas e aglome-

rados. Associa ao primeiro mecanismo a progressiva eliminação de poros, e ao segundo o aumento no tamanho dos grãos. Em YAN ⁷⁴ é enfatizado que a densificação dos materiais por sinterização é o resultado do transporte de massa dos contornos de grão para os poros, por difusão a partir do contorno ("grain boundary diffusion") ou da rede ("lattice diffusion"), e que o crescimento dos grãos está relacionado também à mobilidade dos poros ^{30,74}. Define assim uma quantidade que relaciona a variação no tamanho do grão com a variação no tamanho dos poros, que pode ser determinada por medidas de densidade e tamanhos de grão. Por análise de seu valor pode ser conhecido qual dos mecanismos é o predominante na densificação. O modelo de BURKE et alii ⁷⁵ usa para esta determinação as mudanças nas áreas de superfície das interfaces entre as partículas relativamente à densidade das peças, indicando em gráficos as regiões de puro crescimento e densificação. A técnica utilizada por SHAW & BROOK ⁷⁶ para a verificação da influência de aditivos na densificação da alumina toma por base a medida de área de superfície específica das pastilhas sinterizadas em função das densidades obtidas, para a estimativa das dimensões dos poros existentes, e estereologia quantitativa por microscopia eletrônica de varredura para a avaliação das dimensões dos grãos. Com isso pode ser determinada a influência do aditivo nos dois mecanismos citados acima.

Entretanto, para o estudo da sinterização, considera-se que, na ausência de pressão externa aplicada, a força motriz ("driving force") deste tratamento seja a redução de energia livre de superfície existente entre as partículas no estado sinterizado e no estado verde ou pré-sinterizado, que se manifesta por uma redução da área e da curvatura superficial (tensão superficial) entre fontes e sumidouros de partículas do sistema ^{77, 78}. Este gradiente tende a levar o sistema a um estado de maior equilíbrio (menor energia livre superficial associada às partículas). A redução na área é provocada pela contínua eliminação de interfaces gás-sólido ou áreas de "superfície de poros" do material original. Este fenômeno ocorre devido a processos de difusão dos átomos do próprio material para estas interfaces (transporte de massa). Na sinterização, massa é transportada pelos seguintes mecanismos:

- superficial, que envolve crescimento de superfícies interpartículas (pescoço), sem mudança na distância entre os centros das mesmas, havendo pequena densificação, correspondente a uma retração linear da ordem de 4 à 6% ^{21, 79} ;

- volumétrico ("bulk transport"), onde a massa proveniente do interior da partícula se deposita na região do pescoço, a distância entre os centros das partículas diminui, havendo portanto uma maior densificação.

Distribuídos por estas duas classes, podemos considerar a existência de seis outros mecanismos secundários de transporte de massa para a região de contato entre as partículas. Como pertencentes aos mecanismos superficiais, podem ser citadas a difusão superficial propriamente dita, e o mecanismo da evaporação-condensação, e como pertencentes aos mecanismos volumétricos a difusão volumétrica, difusão em contorno de grão, fluxo plástico e fluxo viscoso (este ocorrendo quando da sinterização de sólidos amorfos). É observada ainda, com menor frequência, a difusão devida à migração de discordâncias para a região do pescoço ⁷⁷. Um pequeno resumo sobre o exposto relativamente aos mecanismos de sinterização é dado na Tabela 2.

Para determinação do mecanismo de sinterização, podemos lançar mão da equação geral ⁸⁰:

$$(X / A)^n = B.t / A^m \quad (13)$$

onde X é o raio do pescoço, A é o raio da partícula, t é o tempo de sinterização na temperatura de sinterização isotérmica, B é uma constante característica do material e função da temperatura, n é o expoente característico do mecanismo e m é o expoente característico do tamanho das partículas.

Colocando-se em gráfico os valores do logaritmo da retração (X / A), contra os valores inversos de temperatura (1 / T), obtém-se geralmente uma reta, cuja inclinação fornece o valor do expoente n, característico para cada mecanismo ⁸¹. Esta equação pode ser bem aplicada ao tomarmos como hipótese a presença de somente 1 mecanismo na sinterização em estudo. Modelos matemáticos para as taxas de densificação e velocidade de crescimento dos pescoços são encontradas nos trabalhos de ASHBY ⁷⁷, VARELA & LONGO ⁷⁸ e MOHAN et alii ⁸¹. Os valores de B em função da temperatura T, n e m para cada um dos mecanismos de sinterização são dados na Tabela 3. Os símbolos utilizados nesta tabela possuem os seguintes significados ²¹:

Tabela 2 - Fluxos de massa característicos dos mecanismos de sinterização ^{21, 77}.

mecanismo	fonte de material	sumidouro de material
fluxo viscoso	volume	pescoço
fluxo plástico	volume	pescoço
evaporação-condensação	superfície	pescoço
difusão superficial	superfície	pescoço
difusão em contorno de grão	contorno de grão	pescoço
difusão através da rede	superfície	pescoço
difusão através da rede	contorno de grão	pescoço
difusão através da rede	discordância	pescoço
difusão através da rede	discordância	contorno de grão

γ é a energia superficial, η a viscosidade, b o vetor de Burgers, k a constante de Boltzmann, T a temperatura de sinterização em graus absolutos, ρ a densidade teórica, δ a largura do contorno de grão, D_v o coeficiente de difusão volumétrica, D_s o coeficiente de difusão superficial, D_B o coeficiente de difusão por contorno de grão, P a pressão de vapor, M a massa molecular, e Ω o volume atômico.

Tabela 3 - Valores característicos de m e n para os mecanismos de sinterização, e de B em função da temperatura ²¹.

mecanismo	m	n	expressões de $B = f(T)$
fluxo viscoso	1	2	$3\gamma / 2\eta$
fluxo plástico	1	2	$9 \pi \gamma b D_v / (kT)$
evaporação-condensação	1	3	$(3 P \gamma / \rho^2) (\pi / 2)^{1/2} (M / k T)^{3/2}$
difusão volumétrica	3	5	$8 D_v \gamma \Omega / (k T)$
difusão em contorno de grão	4	6	$20 \delta D_B \gamma \Omega / (k T)$
difusão superficial	4	7	$56 D_s \gamma \Omega^{4/3} / (k T)$

II.3.1. Estágios de sinterização

Convenciona-se em 3 o número de estágios, consecutivos, em que a sinterização se desenvolve. ASHBY ⁷⁷ entretanto, define ainda um estágio de pré-sinterização, a adesão, onde há a formação instantânea do pescoço no exato instante em que as partículas entram em contato. Todos eles são explicados resumidamente a seguir.

II.3.1.1. estágio inicial

Durante a sinterização de compactados, considera-se o estágio inicial como sendo aquele que tem início com o crescimento dos pescoços entre as regiões de contato das partículas, até que se produza uma retração linear da ordem de 4 a 6% ^{78, 79}. Pode ser definido também como o que ocorre até que a razão entre o raio do disco de contato entre as partículas (pescoço) e o raio da partícula for igual 0,3 ⁷⁷. Neste estágio, a porosidade é muito aberta e interconectada, e os poros são ainda grosseiros, com formato irregular. Há em geral redução gradativa no seu diâmetro médio, mas, em casos de sinterização de materiais cerâmicos, seu crescimento pode ocorrer.

O fenômeno do crescimento do diâmetro médio dos poros na sinterização de materiais cerâmicos foi observado por WHITTEMORE & SIPE ⁷⁹, quando da sinterização de óxido de magnésio, MgO, fase periclásio, da alumina, Al₂O₃, especialmente quando da transição durante a sinterização da fase γ para a fase α , mais densa, e do óxido de ferro, Fe₂O₃. Observou-se, mesmo assim, que em todos os casos houve densificação, pois a somatória dos volumes individuais dos poros diminuiu. Este fenômeno, portanto, concorre com a força motriz do processo.

ASHBY ⁷⁷ estabelece que, à temperatura de 25% da temperatura absoluta de fusão (em K) de um material, o estado de simples adesão deixa de existir e o controle da sinterização passa a ser realizado pelos processos de difusão de material para o pescoço. Assim seria definido o limite para o início do primeiro estágio. O autor propõe uma equação

para a taxa de crescimento dos pescoços, soma das contribuições individuais de cada um dos mecanismos existentes: difusão superficial, evaporação-condensação, difusão por contorno de grão e difusão pela rede, todos considerados independentemente. Em HWANG ⁸² o estágio inicial da sinterização é modelado por computador. Consideram-se 5 mecanismos independentes contribuintes para a taxa de crescimento das regiões de contato entre as partículas: difusão superficial, difusão volumétrica de material a partir da superfície e a partir do ponto ou região de contato entre as partículas, evaporação-condensação, difusão por contorno de grão. Em KINGERY & BERGH ⁸³ a modelagem teórica dos estágios iniciais de sinterização de diversos materiais é feita considerando-se como mecanismos predominantes a difusão superficial, evaporação-condensação e fluxo viscoso.

II.3.1.2. estágio intermediário

É neste estágio que as propriedades do material sinterizado tornam-se definidas. Tem como características principais o aumento no tamanho dos pescoços e o alisamento dos poros, que tornam-se cilíndricos e interconectados.

Em seu início, os poros encontram-se principalmente nas intersecções entre partículas, ou em pontos triplos de contato superficial ou em planos intergranulares. Dado que os poros exercem uma força do tipo de arraste nos contornos, mantém-se a eficiência dos mecanismos de transporte na densificação do material pelos contornos. Com o aumento do tempo de sinterização há a redução na porosidade e esta força de arraste pode diminuir, levando à ocorrência de dois fenômenos: os poros podem permanecer unidos aos contornos, ou os contornos de grão podem "escapar" ou libertar-se dos poros (fenômeno chamado também de "breakaway") deixando-os isolados no seu interior. A magnitude desta força de arraste depende da distribuição do tamanho de grãos. Em YAN et alii ⁸⁴ são estudadas as condições de separação dos poros dos contornos de grão. Segundo ASHBY ⁷⁷ a força motriz deste estágio passa a ser controlada pela redistribuição de material por difusão à partir dos contornos entre partículas adjacentes para os poros. Os mecanismos de transporte dominantes neste estágio são a difusão por contorno e pela rede a partir de fonte de material do contorno entre as partículas, ou a energia interfacial poro-contorno de grão. A

cinética do estágio intermediário é discutida com detalhes por BEERE ⁸⁵, que determina expressões para as taxas de sinterização considerando como mecanismos dominantes a difusão volumétrica e difusão a partir de contornos de grão.

II.3.1.3. estágio final

O colapso dos poros cilíndricos em esféricos e seu isolamento corresponde ao início do terceiro estágio. A eliminação dos poros próximos aos contornos de grão torna-se possível somente quando o poro passa a se situar entre duas interfaces de grão ⁸⁶. Neste estágio a cinética de sinterização é muito lenta, e a força motriz restringe-se à eliminação de área de interface poro-sólido ^{21, 78}. Pode-se dizer que o seu início se dá quando a densidade do material encontra-se ao redor de 92% da densidade teórica ²¹.

Para incremento da densidade no estágio final, pode-se efetuar a eliminação dos poros fechados por prolongamento dos tempos de sinterização, favorecendo-se a ocorrência do fenômeno do coalescimento dos poros. Este leva à diminuição do número de poros e a um aumento no volume individual dos remanescentes. A taxa de eliminação, entretanto, depende da solubilidade do material no gás armazenado no interior do poro. O coalescimento depende das dimensões dos poros ao início do estágio final, de sua quantidade, de sua distribuição dimensional e da quantidade de vacâncias existentes no material.

Estudos sobre o desenvolvimento da estrutura de poros e grãos durante os estágios intermediário e final de sinterização podem ser encontrados em HSUEH et alii ⁸⁶ e SPEARS & EVANS ⁸⁷. Em HSUEH ⁸⁶ foi analisada a separação entre poros e contornos de grão, assumindo como hipóteses iniciais poro esférico movendo-se em um material isotrópico e homogêneo à velocidade determinada pelo coeficiente de difusão superficial. Em SPEARS & EVANS ⁸⁷ foi analisado o crescimento de poros e grãos, procurando-se o estabelecimento de relações entre ambos os fenômenos.

II.3.2. Técnicas para incremento de densidade na sinterização

Para a obtenção de maiores valores de densidades durante a sinterização podemos nos utilizar das seguintes técnicas ^{21, 88}:

- prensagem a quente ("hot-pressing"), onde a ação da tensão externa aplicada atua no auxílio ao coalescimento das partículas pelos processos de difusão e no aumento do número de colapso de poros. Consiste na aplicação de pressão externa a um material contido no interior do forno onde deverá ser sinterizado;
- estabilização de fase, onde é adicionado um material que tem a capacidade de estabilizar uma fase com propriedades vantajosas na sinterização, sendo o exemplo a estabilização da ferrita por adição de molibdênio, fósforo e silício ⁸⁸. As propriedades das fases usualmente favorecem os processos de difusão das partículas do material;
- sinterização ativada, que usualmente é conduzida pela adição de pequenas quantidades de outros materiais ao sistema. Nesta técnica quantidade e tamanho de partícula de ativador são muito importantes. Segundo ZOVAS et alii ⁸⁹ as principais características de um ativador são o seu baixo ponto de fusão e a sua larga faixa de solubilidade, relativamente ao material base, bem como a imiscibilidade entre ambos;
- sinterização em fase líquida, que ocorre devido à diferença de pontos de fusão entre os materiais constituintes de uma mistura a ser sinterizada. O material de menor ponto de fusão forma uma camada de líquido ao redor do que permaneceu em fase sólida, facilitando a difusão dos átomos deste último. Conduz-se em três estágios, a saber: (i) fluxo líquido, onde há a molhagem das partículas sólidas, (ii) solução e reprecipitação, onde as partículas da fase sólida difundem-se pela fase líquida e se precipitam na superfície de partículas maiores, e (iii) sinterização em estado sólido. Difere da sinterização ativada por realizar-se em presença de maior quantidade de fase líquida. Uma discussão sobre o crescimento de partículas por este processo é feita por WARREN ⁹⁰, que cita a coalescência e a solução-reprecipitação como os mecanismos principais da sinterização em fase líquida. Observa-se aí que o mecanismo predominante será função da quantidade de líquido em contato com a partícula

e da sua fração volumétrica, a coalescência ocorrendo quando for alto o número de pontos de contato entre as partículas ou quando a fração de líquido for baixa. Se estas quantidades forem maiores o mecanismo de solução-reprecipitação será o dominante.

- sinterização "super-solidus": é um caso especial de sinterização em fase líquida, onde aplica-se uma temperatura um pouco acima da temperatura de fusão da liga ativador-base. A pequena quantidade de fase líquida formada promove a densificação por rearranjo das partículas sólidas, fluxo líquido e difusão.

Capítulo III

PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DAS PASTILHAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO

Para o bom entendimento dos resultados obtidos de perda de massa e de difração de raios-X em pastilhas sinterizadas de alumina-carbeto de boro, é necessária uma pequena introdução às propriedades químicas destes materiais. O estudo das interações químicas entre ambos será discutido com mais detalhes no capítulo VIII.

III.1. Propriedades Químicas do Carbeto de Boro

A estabilidade do carbeto de boro frente à maioria dos compostos químicos é uma de suas principais características. A susceptibilidade às reações, descritas a seguir por meio de compilação dos trabalhos de LIPP ⁹¹ e KOSOLAPOVA ⁹², é observada somente em temperaturas elevadas. Por possuir ligações de caráter fortemente covalente, é esperada elevada estabilidade química.

III.1.1. Estabilidade frente a soluções de ácidos e álcalis inorgânicos

A estabilidade do carbeto frente a esta classe de materiais pode ser verificada pela análise de resíduo insolúvel obtido após ataque ácido ou alcalino, dados na Tabela 4. Observa-se que o carbeto de boro é mais susceptível ao ataque da mistura de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, em ebulição. Observa-se também que a variação na concentração do álcali hidróxido de sódio não se mostra eficiente em sua dissolução. A mistura

sulfocrômica, não é eficaz na sua dissolução, podendo ser utilizada nas análises de carbono livre em B_4C .

Tabela 4 - Resíduos insolúveis obtidos pela exposição do B_4C à ácidos e álcalis inorgânicos⁹².

reagente	temperatura (°C)	exposição (h)	res. insol. (%)
HCl conc.	20	24	98,0
HCl conc.	115	1	98,0
H ₂ SO ₄ conc.	20	24	98,0
H ₂ SO ₄ conc.	280	1	98,0
H ₂ SO ₄ + HNO ₃	130	4	91,2
H ₂ SO ₄ + HF	280	24	91,5
HNO ₃ conc.	20	24	97,0
HNO ₃ conc.	120	1	97,0
KIO ₃ + H ₃ PO ₄	ebulição	3	89,7
H ₂ SO ₄ + K ₂ Cr ₂ O ₇	ebulição	3	100,0
H ₂ SO ₄ + KMnO ₄	ebulição	3	81,1
NaOH 1%	20	40	99,0
NaOH 1%	100	1	99,0
NaOH 5%	20	40	98,3
NaOH 6%	20	40	98,6
NaOH 12%	20	40	99,0
NaOH 25%	20	40	99,1

III.1.2. Reações com compostos orgânicos

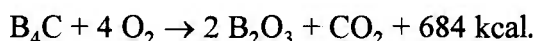
Não são observadas reações do carbeto de boro com compostos orgânicos.

III.1.3. Reações com álcalis e sais inorgânicos fundidos

Carbeto de boro é muito reativo frente às bases e sais fundidos. São observadas reações com hidróxido de sódio em temperaturas de 400°C, pirossulfato de potássio a 500°C ou carbonato de sódio ou potássio a 800°C, levando à formação de boratos alcalinos. Esta propriedade pode ser aproveitada em técnicas analíticas, que requeiram a dissolução do carbeto.

III.1.4. Reações com gases

Oxigênio: o carbeto de boro é muito sensível a ação do oxigênio, principalmente a partir de 600°C. A reação de oxidação pode ser representada pela equação:



Oxigênio não oxida o carbeto de boro em temperaturas inferiores à 500°C mas à partir de 600°C pós finamente divididos começam a sofrer o ataque, conforme mostra a Figura 2. De maneira geral, as taxas de reação são elevadas até 1000°C, sendo nulas deste ponto até 1200°C. Em temperaturas acima deste valor as taxas de conversão de carbeto em óxido tornam-se novamente elevadas. Este fenômeno pode ser explicado se considerarmos o fato de que a reação ocorre em temperaturas nas quais o B_2O_3 formado é muito volátil. Este pode formar película protetora ao redor das partículas de carbeto, impedindo ou dificultando a oxidação.

Ainda pela observação das curvas da Figura 2, quanto maior o valor de K (expresso como a razão entre as quantidades de boro e carbono combinados), maior a temperatura pela qual a camada passivadora de B_2O_3 é eliminada. Portanto, a proteção do carbeto de boro contra a oxidação é maior, o conteúdo de carbono oxidado (Cox) é menor. Quanto menor o valor de K, mais facilmente oxida-se o carbeto de boro.

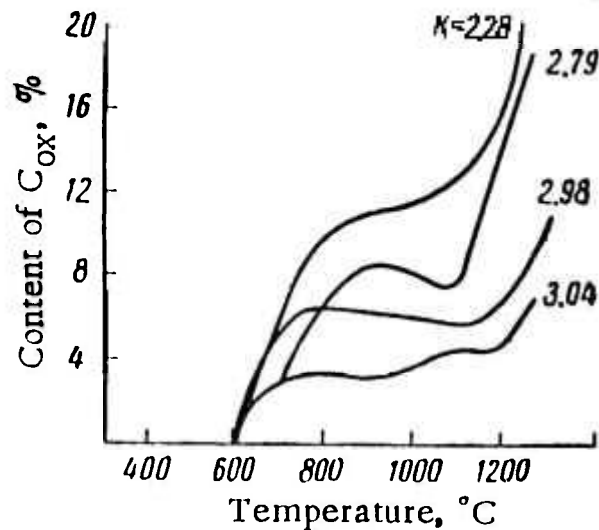
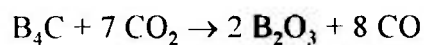


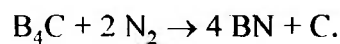
Figura 2 - Curva de oxidação do carbeto de boro.

Gás carbônico: também oxida o carbeto de boro, com reação semelhante à oxidação por oxigênio. A equação química que a representa é:



sendo o carbeto estável ao CO formado.

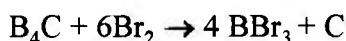
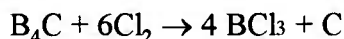
Nitrogênio: esta reação é favorecida em temperaturas à partir de 750°C, pois o nitreto de boro formado nestas condições é mais estável que o carbeto. A equação química que a representa é:



sendo que maiores taxas de conversão são observadas em temperaturas superiores a 1800°C.

Enxofre, iodo e fósforo: não são observadas reações mesmo em temperaturas superiores a 1200°C.

Cloro e bromo: esta reação leva à formação de cloretos e brometos de boro, conforme as seguintes equações:

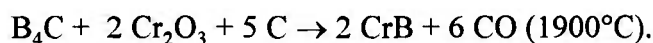
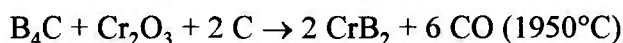
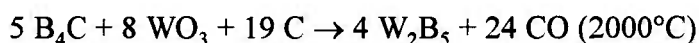
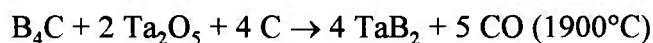
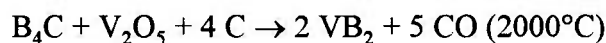
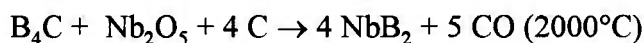
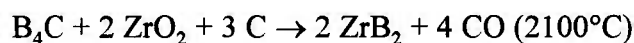
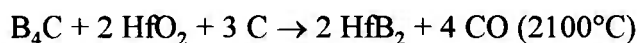
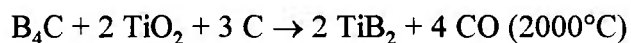


A reação com o cloro ocorre em temperatura a partir de 600°C, enquanto que com o bromo somente é possível a reação a partir de 800°C. Ambas são conduzidas forçando-se a circulação do gás cloro e do gás bromo sobre partículas do carbetto.

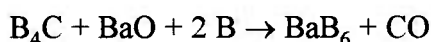
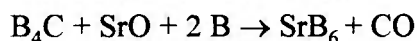
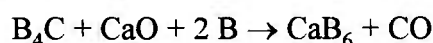
Hidrogênio: é observada leve corrosão do carbetto em temperaturas superiores a 1200°C, provavelmente relacionada ao ataque da película de B_2O_3 pelo hidrogênio.

III.1.5. Reações com óxidos

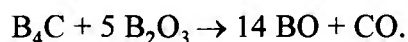
Óxidos de metais de transição: estas reações são utilizadas para a fabricação de boretos metálicos pertencentes aos grupos IV, V e VI da tabela periódica. Algumas delas são representadas a seguir.



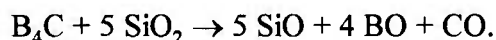
Óxidos de metais alcalinos terrosos: a reação com o óxido de magnésio é possível em temperatura acima de 1500°C, havendo formação de subóxido de boro e magnésio metálico. As reações com óxidos de cálcio, estrôncio e bário são possíveis em temperaturas entre 1200°C e 1600°C, com formação dos respectivos hexaboretos. Com o óxido de berílio há a formação, na presença de cobre, de uma liga de Cu-B-Be. As equações são:



Óxidos de semi-metais: a reação do carbeto de boro com o trióxido de boro B_2O_3 é possível em temperaturas superiores à 1100°C, com formação de monóxido de boro conforme equação:

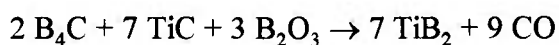


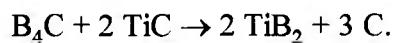
Reação com óxido de silício é possível em temperaturas acima de 1300°C, sob vácuo de até 10^{-2} torr (10^{-2} mmHg)., havendo formação de monóxidos de silício e boro, conforme equação:



III.1.6. Reações com carbetos e hidretos metálicos

Ambas as classes de materiais reagem com o carbeto de boro para produção de boretos metálicos, principalmente os dos metais de transição, exemplificada pelas equações:

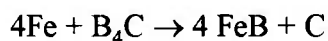




As reações ocorrem em temperaturas superiores a 1500°C.

III.1.7. Reações com metais

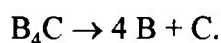
Observa-se reação do carbeto de boro em presença dos metais de transição ferro, níquel, titânio e zircônio, havendo a formação dos respectivos boretos, quando a reação se processa em temperaturas superiores a 1000°C. No caso do ferro, a reação de formação do diboreto metálico é conduzida a 1450°C, conforme equação:



indesejada quando da fabricação de placas de material absorvedor B₄C-aço inox³. Metais alcalinos, alcalinos terrosos, lantânio e cério reagem com o carbeto em temperaturas ao redor de 700°C, havendo a formação de compostos binários com boro ou carbono ou ternários do tipo MeC₄B₂, onde Me = Ca, Sr, Ba, La, Ce. O berílio pode formar os compostos BeC₂B₁₂ ou BeC₂B₂. A reação com alumínio é fato controverso, que será discutido na terceira parte deste trabalho, juntamente com as possíveis interações com os óxidos de alumínio.

III.1.8. Decomposição do carbeto de boro

Pode ocorrer por fusão eletrolítica, o ânodo de carbeto sendo introduzido em recipiente contendo mistura fundida de cloreto de sódio, cloreto de potássio e tetrafluoroboreto de potássio. A decomposição é conduzida em temperaturas que variam entre 700°C a 850°C. A reação global é:



III.2. Propriedades Químicas da Alumina

Também é um material muito estável nas condições normais de pressão e temperatura, apresentado certa reatividade somente em condições mais severas. Os dados aqui existentes foram retirados do trabalho de GITZEN⁹³.

III.2.1. Ataque de ácidos e álcalis inorgânicos

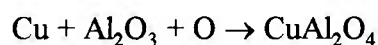
A α -alumina finamente dividida é dissolvida por ácido fluorídrico, ácido sulfúrico concentrado quente, misturas de ácidos, fluoreto de amônio, bissulfatos ou piro-sulfatos alcalinos fundidos e ácido clorídrico concentrado, sendo todos estes materiais utilizados em procedimentos analíticos onde há o interesse em sua dissolução. Ácido fosfórico em determinadas condições reage prontamente, formando fosfatos levemente solúveis, mesmo abaixo de seu ponto de ebulição.

III.2.2. Reações com metais e substâncias no estado gasoso

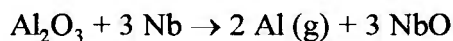
Materiais como cobalto, antimônio, manganês, mercúrio, nitrogênio, paládio e platina, fósforo em temperaturas moderadas, enxofre, selênio, telúrio, estanho, urânio, prata, gálio, níquel, tântalo, molibdênio, titânio e zircônio em atmosfera inerte, tungstênio, não reagem com a α -alumina. Cloro gasoso pode atacá-la somente em presença de carbono. Hidrogênio reage somente em presença de vapor d'água. Reação com flúor seco ocorre em temperaturas próximas de 1700°C.

A reação entre a alumina e os metais alcalinos ocorre com o lítio, e em menor extensão com o potássio e o sódio. A alumina resiste ao ataque deste último, no estado líquido ou gasoso, até temperaturas de 900°C. Os metais alcalinos terrosos magnésio, cálcio, estrôncio e bário não reagem, mesmo em temperaturas da ordem de seus pontos de

ebulição. O berílio reage em temperaturas de 1800°C formando o composto crisoberilo, de fórmula $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Apresenta boa resistência ao ataque do bismuto até temperaturas de 1400°C, reagindo acima destas para produzir $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Óxido de cério Ce_2O_3 forma os compostos $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, que se decompõe aos seus constituintes simples quando expostos ao ar a 800°C. Vanádio reage com γ -alumina para formar a 500°C o composto $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Ferro pode formar a fase espinélio $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas de 1320°C ou $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Cobre reage com a alumina conforme a reação:



que se transforma em CuAlO_2 estável em ar até 1260°C. Nióbio nas temperaturas de 1800 à 2200°C reage conforme a seguinte equação:



apresentado as seguintes reações secundárias:



Alumínio reage diretamente com a alumina formando o monóxido de alumínio em temperaturas de 1100°C. Ao aumentarmos a temperatura, a reação prossegue levando à formação, à 1600°C, de monóxido de alumínio AlO , conforme equações abaixo:



III.3. Reações entre Alumina e Carbetto de Boro

Para o exame das possíveis reações entre alumina e carbetto de boro, faz-se necessário uma revisão dos trabalhos referentes a reação direta entre ambos e à formação de fases nos sistemas compostos pelos elementos Al, O, B e C. Estes trabalhos serão discutidos à luz dos resultados obtidos de difração de raios-X das pastilhas sinterizadas na parte III. Para fins de introdução são apresentados abaixo os diagramas de fase dos sistemas binários Al-O, Al-B, Al-C e B-C, extraídos de MASSALSKY ⁹⁴, e alguns cortes isotérmicos do sistema ternário Al-B-C, extraídos de HALVERSON ⁹⁵.

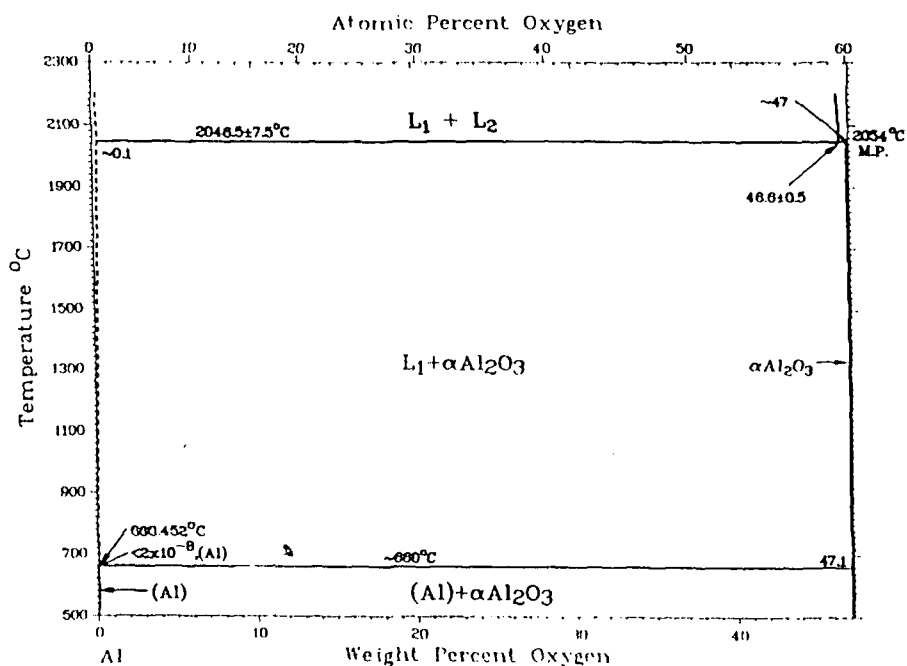


Figura 3 - Diagrama de fases sistema Al-O ⁹⁴.

Dados sobre a estrutura cristalina de compostos binários e ternários de B, Al, C e O podem ser encontrados nos trabalhos de NEIDHARD et alii ⁹⁶, que determina a estrutura do AlC_4B_{40} , WILL ⁹⁷, que trata da determinação por difração de raios-X da estrutura do C_4AlB_{24} , WILL ⁹⁸ que trata da estrutura do AlB_{10} , KOHN & ECKART ⁹⁹ sobre a estrutura do AlB_{12} , PERROTA et alii ¹⁰⁰ que tratam da análise por difração de raios-X do composto $C_3Al_{2,1}B_{5,1}$, de JEFFREY & SLAUGHTER ¹⁰¹ sobre a estrutura do composto Al_4O_4C , e de WILL ¹⁰² sobre a estrutura comparada dos compostos AlB_{10} e AlB_{12} frente a outros boretos metálicos. Em MATKOVICH et alii ¹⁰³ trata-se resumidamente da estrutura e da preparação dos compostos binários de boro e alumínio AlB_2 , $\alpha-AlB_{12}$ e $\gamma-AlB_{12}$, e dos compostos ternários de boro, alumínio e carbono $C_2Al_3B_{48}$, C_4AlB_{24} e $Al_4C_4B_{1-3}$. Outros dados sobre estrutura cristalina destes compostos podem ser encontrados em tabelas de difratometria de raios-X.

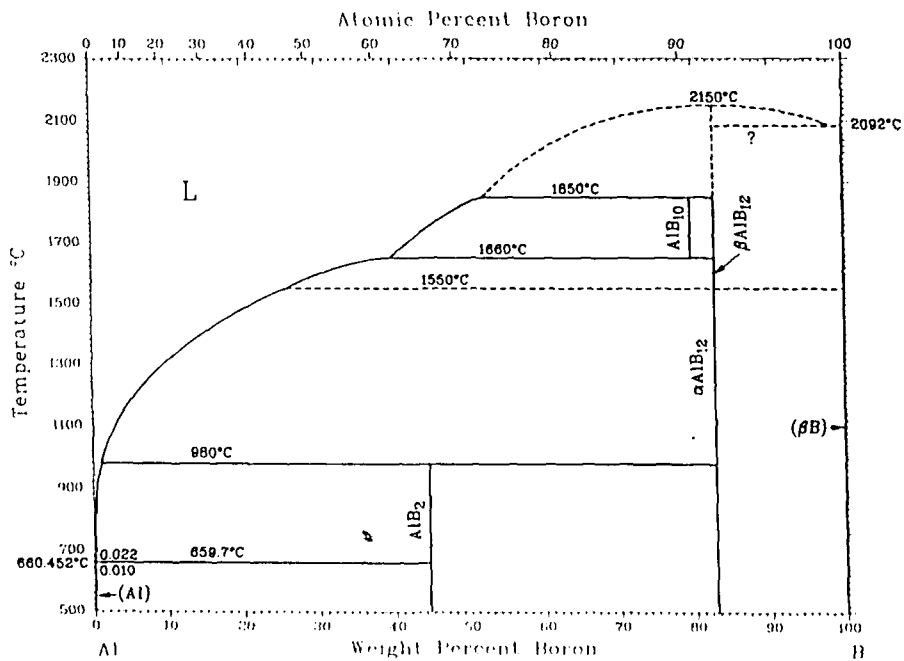


Figura 4 - Diagrama de fases sistema Al-B ⁹⁴.

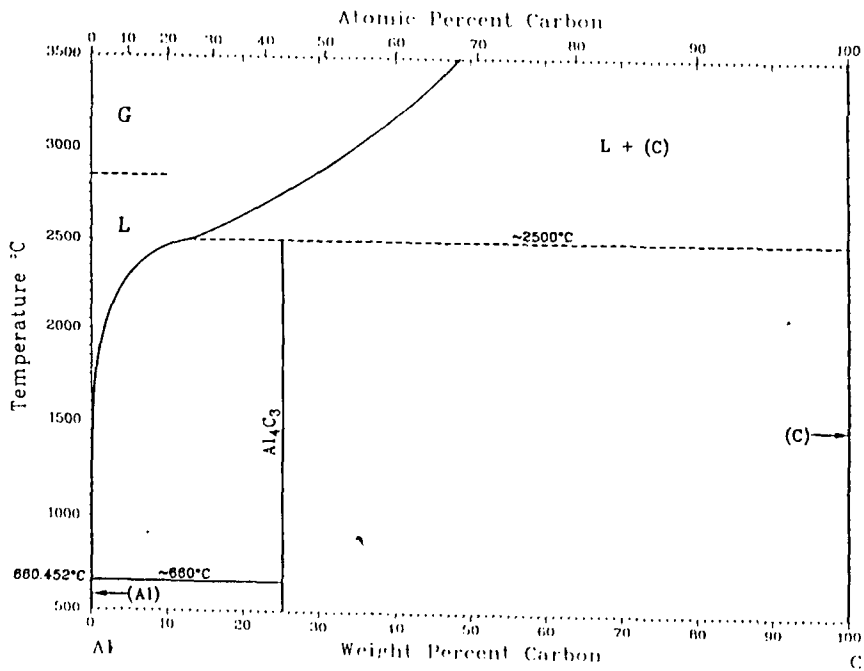


Figura 5 - Diagrama de fases sistema Al-C ⁹⁴.

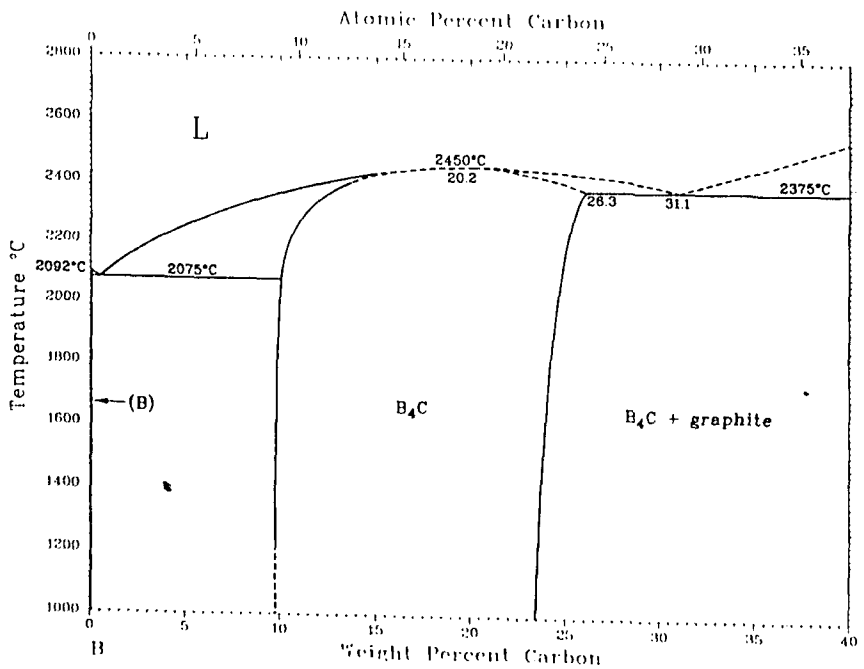


Figura 6 - Diagrama de fases sistema B-C ⁹⁴.

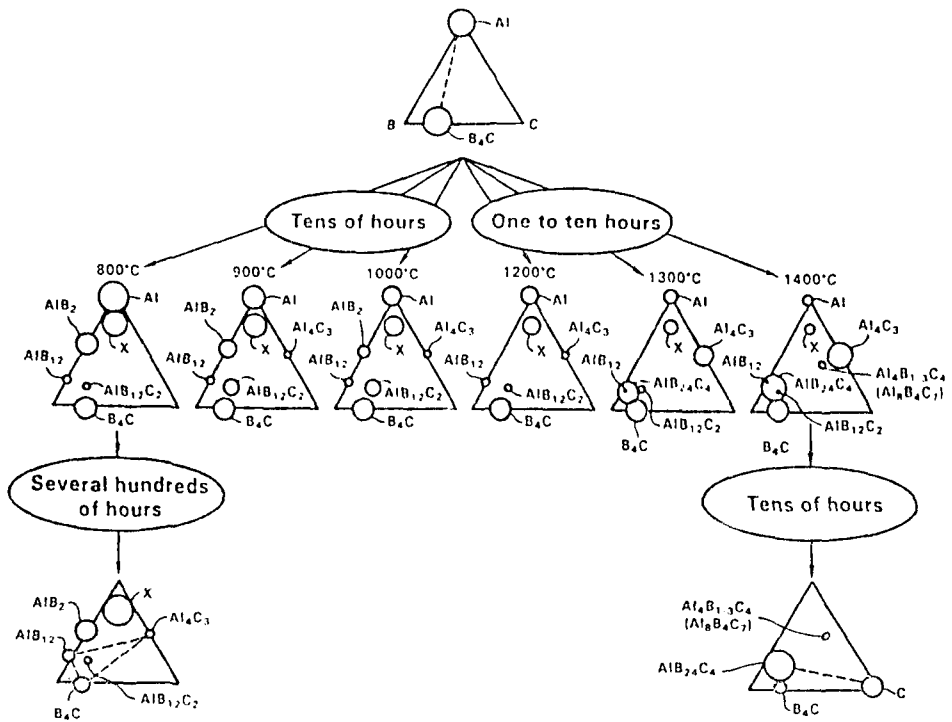


Figura 7 - Cortes isotérmicos do diagrama de fases Al-B-C ⁹⁵.

SEGUNDA PARTE - MÉTODO EXPERIMENTAL

Capítulo IV

METODOLOGIA DE TRABALHO

No presente trabalho foi utilizado um tipo de pó de carbeto de boro, importado da República Federal da Alemanha, o da ESK (Elektroschmelzwerk Kempten GMBH), de código F280, e uma alumina (Al_2O_3) tipo APC-2011 da Alcoa. Para o estudo dos parâmetros de processo para a fabricação das pastilhas de Al_2O_3 -1,5 % B_4C foram utilizadas duas vias, denominadas VIA I e VIA II, apresentadas na Figura 8. Todas as porcentagens aqui utilizadas referem-se a porcentagens em peso.

Com base nesta figura podemos observar que foram produzidas pastilhas de Al_2O_3 - 1,5% B_4C com 1,5% e 3% de álcool polivinílico (PVA), visando estudar a influência do teor de aglomerante na etapa de granulação ("spray-drying"). Na etapa de homogeneização da alumina mais PVA e carbeto de boro foram realizados estudos referentes a influência do dispersante líquido na variação da concentração nominal de carbeto de boro.

IV.1. Equipamentos e Materiais Utilizados

IV.1.1. Matérias-primas e reagentes

- materiais das pastilhas:

carbeto de boro ESK F-280;

alumina ALCOA APC-2011;

- aglomerante:

álcool polivinílico, PVA, HOECHST Mowiol 5/88.

- dispersante na homogeneização:

álcool etílico comum 96°GL.

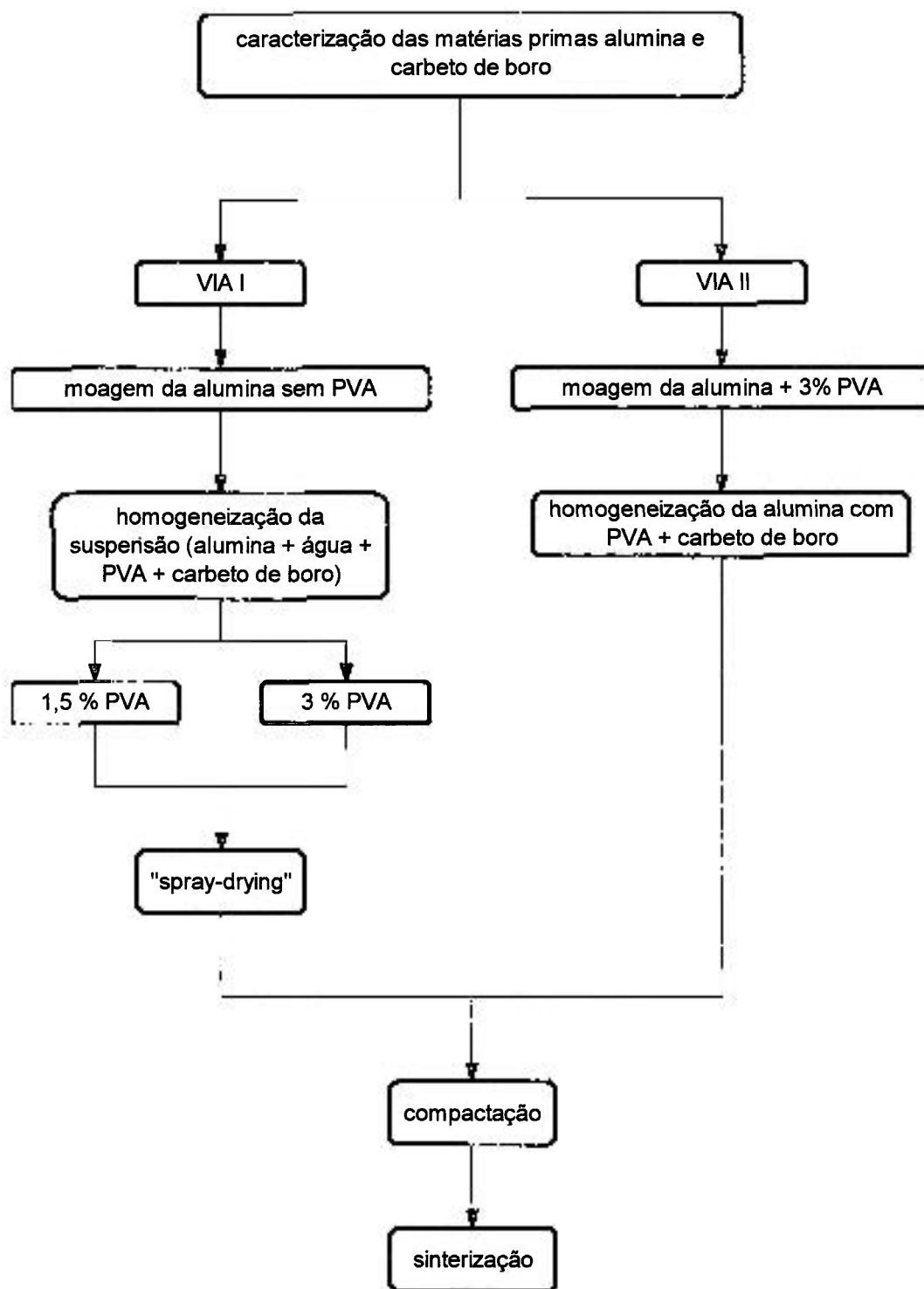


Figura 8 - Vias utilizadas para obtenção de pastilhas de alumina-carbeto de boro.

- dispersante na moagem:
água destilada.

- defloculante na atomização:
 - solução de hidróxido de amônio diluído, 2 %;
- antiespumante no preparo das soluções de PVA:
 - n-butanol, PM=74,12, da CINÉTICA QUÍMICA.
- materiais utilizados no preparo dos agentes de densificação:
 - nitrato de alumínio nona-hidratado P.A., 98-102% da NUCLEAR;
 - hidróxido de amônio concentrado da CAAL;
 - água destilada.

IV.1.2. Materiais de laboratório e equipamentos

- pesagens de materiais:
 - balança analítica Metler AT261, capacidade de carga máxima de 200 g, precisão máxima de 0,01 mg;
 - balança analítica Marte modelo AUTOMARTE AM 550, capacidade de carga máxima de 550 g, precisão de 0,01 g;
 - espátulas para retirada dos materiais de suas embalagens;
 - recipientes plásticos ou folhas de papel alumínio para disposição dos materiais nas balanças.
- carga, descarga e moagem da alumina:
 - moinho de bolas de alumina cilíndrico horizontal, diâmetro interno de 18 cm e altura de 22 cm, correspondendo a 400 cm³ de volume de parte útil, 274 seixos, sendo 45 com 29 mm de diâmetro, 155 com 21 mm e 75 com 19 mm, velocidade de rotação utilizada de aproximadamente 48 rpm;
 - provetas de vidro com capacidade de 500 ml, para medição das quantidades de água destilada e das soluções de PVA em água;
- secagem da alumina:
 - estufa com capacidade de temperatura de 300°C, marca QUIMIS, modelo Q-317B.
 - cubas de vidro Pyrex;
 - cubas de zinco metálico.

- desaglomeração da alumina:

equipamento de homogeneização Turbula T2C, dimensões de recipientes permissíveis de 130 mm de diâmetro por 215 mm de comprimento, 5 velocidades de rotação ajustáveis, da WAB AG Maschinenfabrik;

almofariz e pistilo de ágata.

- peneiramento da alumina:

pincéis;

peneira malha 100 mesh;

peneirador mecânico marca PRODUTEST.

- preparo das soluções de álcool polivinílico:

béquer capacidade de 1,0 l;

termômetro com escala de -10 a 100°C;

agitador aquecedor magnético FISATOM, modelo 7534, temperatura máxima de 300°C;

- preparo de solução de nitrato de alumínio:

béqueres capacidade de 2,0 l;

provetas graduadas capacidade de 100 ml.

- preparo do hidróxido de alumínio:

béqueres capacidade 2,0 l;

provetas graduadas capacidade de 100 ml;

funil de Buchner e kitassato;

papéis de filtro;

bomba de vácuo;

papéis indicadores.

- homogeneização:

equipamento de homogeneização Turbula T2C, dimensões de recipientes permissíveis de 130 mm de diâmetro por 215 mm de comprimento, 5 velocidades de rotação ajustáveis, da WAB AG Maschinenfabrik;

recipientes plásticos cilíndricos com 15,5 cm de altura por 10 cm de diâmetro;

grade metálica interna para desaglomeração.

- preparo das suspensões para atomização e atomização:

béqueres de vidro capacidade 3,0 l;

agitador mecânico para agitação da suspensão, marca QUIMIS;
atomizador do tipo "spray-dryer", marca NIRO.

- compactação:

prensa hidráulica uniaxial KOMAGE, com matriz flutuante, modelo KHA30, 330 kN de capacidade.

- sinterização:

forno de sinterização vertical resistivo ASTRO modelo 1000-3580-FP20, temperatura máxima de 2800°C;

cadinhos de grafite para acondicionamento das pastilhas no forno;

pirômetro óptico para leituras de temperatura, marca MINOLTA modelo LAUD CYCLOPS P2.

- caracterização das matérias primas e pastilhas sinterizadas:

microscópio óptico com analisador de imagens, marca LECO 2001 IMAGE ANALYSER;

microscópio eletrônico de varredura, marca PHILLIPS modelo XL-30;

difratômetro de raios-X, marca PHILLIPS modelo PW1840, acoplado a microcomputador com software PC-APD Diffraction;

SYMPATEC HELOS particle size analyser, para determinações de distribuição granulométrica e tamanho médio de partícula dos pós;

AREAMAT-I, da STRÖHLEIN, para determinações de área de superfície específica.

IV.2. Procedimento Experimental

IV.2.1. Via I

Moagem da alumina sem PVA: para a realização desta operação utilizou-se de moinho de bolas de alumina, com capacidade máxima de carregamento de 1,6 kg. A esta quantidade de alumina foi adicionada 480 ml de água destilada. Procedeu-se então a moagem por tempo de 70 horas. Para retirada da carga de alumina moída adicionou-se mais 350 ml de água destilada. A mistura resultante entre carga e água foi transferida para dois

béqueres com capacidade de 2,0 litros, e levada à secagem em estufa por 24 horas em uma cuba de vidro Pyrex, à temperatura de 100°C, para a remoção de toda a água. A seguir o material foi peneirado em peneira malha 100 mesh, efetuando-se as desaglomerações em almofariz de ágata. O material assim obtido foi caracterizado fisicamente quanto a distribuição granulométrica e área de superfície específica. A condição de tempo para a moagem foi escolhida com base em trabalho experimental, realizado no Laboratório de Materiais Nucleares LABMAT-ARAMAR.

Preparo da suspensão para atomização: esta operação foi conduzida em béquer com capacidade de 3,0 litros. A carga de alumina moída foi dividida, para a realização de duas adições de quantidades diferentes de aglomerante. Sempre sob agitação, foram adicionados à suspensão aquosa as quantidades utilizadas de álcool polivinílico e carbeto de boro. O uso de defloculante foi necessário quando notou-se a formação de flocos na superfície da suspensão. A velocidade de agitação da suspensão foi mantida constante durante toda a operação.

Atomização "spray-drying": sob agitação, introduziu-se a suspensão no interior da câmara de atomização, onde foi atomizada pneumáticamente. Para a remoção de eventual umidade presente no interior da câmara efetuou-se o seu pré-aquecimento. Para a remoção da água da suspensão manteve-se a câmara internamente à 280°C, e temperatura do ar de saída não superior à 100°C. Manteve-se constante a velocidade de entrada da massa na câmara. Amostras do pó obtido foram retiradas para análise da homogeneização.

Todas as condições de preparo da suspensão e de atomização foram aqui adotadas com base em trabalhos experimentais realizados no LABMAT-ARAMAR .

Compactação: para a realização desta operação utilizou-se da prensagem uniaxial a frio. Os pós obtidos foram submetidos a pressões de 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5 tf/cm². Efetuou-se o carregamento dos pós na matriz de compactação manualmente. Discussão sobre a aplicação de maiores ou menores pressões será feita no capítulo VII.

Sinterização: realizou-se sob atmosfera de gás hélio, em temperaturas no intervalo de 1500°C a 1700°C, mantidas nos patamares por tempos variando de 1 a 3 horas.

Valores de temperatura acima dos aqui utilizados agravam o problema das interações químicas entre os materiais das pastilhas, e valores menores não fornecem a densidade desejada. Estes pormenores serão discutidos no capítulo VIII. Após a colocação das pastilhas no interior da câmara de sinterização, procedeu-se a uma purga para eliminação de eventuais partículas presentes, arrastadas com auxílio de circulação de gás. Vácuo foi feito na câmara de sinterização até pressões de 40 à 70 mmHg, e a seguir efetuou-se a adição de nova massa de gás, até que a pressão em seu interior atingisse valor ligeiramente superior ao da pressão atmosférica. Efetuou-se o controle da milivoltagem fornecida para aquecimento manualmente, de modo a ser mantida taxa de aquecimento ao redor de 80°C por minuto. Fixou-se sua potência em 45W. Durante a elevação da temperatura, mantiveram-se as pastilhas em patamar de 650°C por tempos de 15 a 20 minutos, para remoção de impurezas remanescentes. Elevou-se a temperatura até os valores desejados, cuidando sempre de eliminar o excesso do gás da câmara de sinterização, quando a pressão em seu interior atingisse valores próximos do limite de operação do forno. Controlou-se externamente a temperatura da câmara com o uso de pirômetro óptico. O resfriamento do sistema foi feito por desligamento ou derrubada de potência do forno, tomando-se apenas o cuidado de manter-se o valor da pressão do gás do interior da câmara sempre maior que o valor da pressão ambiente. Retirou-se as pastilhas sinterizadas do interior da câmara somente após a obtenção de temperaturas inferiores à 200°C, sendo esta determinada pelo exame do papel registrador de temperatura existente no próprio forno. A pesagem das pastilhas foi feita imediatamente após esta operação e somente a-pós resfriamento à temperatura ambiente, foram tomadas as suas dimensões e determinadas as suas densidades.

Sinterizações em valores diferentes de temperatura e tempo face aos aqui utilizados foram conduzidas para a verificação das condições que permitiriam a obtenção do valor exato de 90 % da densidade teórica. As demais condições foram mantidas constantes.

IV.2.2. Via II

Preparo da alumina: a moagem deste material foi conduzida conforme item anterior, adicionando-se porém a quantidade de 3 % de PVA à carga do moinho, em solução aquosa a 10 % em peso, em 480 ml de água destilada.

Homogeneização: dada a pequena capacidade de carga do recipiente cilíndrico de homogeneização utilizado, pesou-se duas cargas de 150 g do pó de alumina obtido, adicionando-se quantidade de carbeto de boro correspondente a 1,5 % desta massa. A fração volumétrica preenchida no recipiente foi de aproximadamente 20 %. Procedeu-se a homogeneização por um tempo de 2 horas, sem o uso de agentes dispersantes, condições estas determinadas em estudo previamente realizado e discutido no capítulo VI. Utilizou-se de velocidade de rotação do equipamento correspondente a 42 rpm.

Compactação e sinterização: as etapas de compactação e sinterização foram realizadas conforme procedimento descrito no item IV.2.1. Via I.

Preparo das soluções de álcool polivinílico: para o preparo destas soluções adotou-se o seguinte procedimento:

- mediu-se em proveta volume de água destilada equivalente a 500 ml, transferindo-a a seguir para um béquer;
- em seguida o conjunto foi disposto sobre uma chapa aquecedora agitadora magnética;
- pesou-se a massa de PVA necessária à obtenção de uma solução 10 % em peso;
- efetuou-se o aquecimento até que a temperatura da água atingisse o valor de 70°C;
- adicionou-se vagarosamente à água do béquer o PVA sólido previamente pesado, até a sua total solubilização e, quando necessário, pequenas quantidades de n-butanol (anti-espumante) em quantidades recomendadas pelo fabricante, ao redor de 0,1 a 0,2 % do volume de líquido existente;
- resfriou-se lentamente a solução obtida, sob agitação, guardando-a para uso posterior.

Após o preparo, foram adicionados às suspensões ou massas de alumina para a moagem, volumes de solução equivalentes às quantidades de 3 % e 1,5 % em massa de álcool polivinílico, na Via I, e de 3% na Via II, conforme anteriormente descrito.

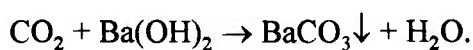
IV.3. Métodos Analíticos

Mencionam-se abaixo os métodos de caracterização dos materiais nas diversas etapas de fabricação. Aqueles não existentes nas normas são descritos em detalhes.

Pó de alumina: a alumina APC-2011 da Alcoa foi caracterizada quanto a composição química conforme método IPEN QI-020 ¹⁰⁵, e quanto a estrutura cristalina por difratometria de raios-X. Para determinação da distribuição granulométrica e área de superfície específica as técnicas utilizadas foram a da medida por raios-X (sedígrafo), em equipamento SYMPATEC HELOS particle size analyser, e a da adsorção gasosa (BET - Brunauer-Emmet-Teller), em equipamento AREAMAT-I, da STRÖHLEIN, respectivamente. Para a análise morfológica utilizou-se de microscopia eletrônica de varredura MEV, em equipamento da PHILLIPS. A determinação da densidade solta e batida dos pós tomou por base os princípios da norma IPEN QI-045 ¹⁰⁶.

Pó de carbetto de boro: composição química (boro total e solúvel, boro + carbono, impurezas), composição isotópica e teor de umidade foram fornecidos pelo fabricante em certificado de análise. Determinações de distribuição granulométrica e área de superfície específica foram feitas pelas técnicas acima citadas. Não foram realizadas as determinações de densidade solta e batida dada a pequena quantidade do mesmo nas amostras de pó preparadas. A análise morfológica foi realizada em MEV, da PHILLIPS.

De interesse especial é a determinação do teor de carbono livre, que foi realizada por via úmida, ao contrário do que reza a norma IPEN QI-035 ¹⁰⁷, dada a maior facilidade na montagem dos equipamentos e rapidez na sua execução ^{108, 109}. Este método tem por princípio a oxidação completa do carbono livre a gás carbônico, por ação da mistura sulfocrômica quente, e reação deste com hidróxido de bário em solução aquosa, conforme equações químicas abaixo:



O procedimento adotado foi o seguinte:

- pesou-se quantidades sempre inferiores a 3 g do carbeto de boro em balança analítica com precisão de 3 casas decimais, introduzindo-as no interior de um balão de fundo redondo com capacidade para 500 ml. Efetuou-se o aquecimento e a agitação do material no balão por meio de chapa aquecedora agitadora magnética, até a temperatura de 100°C;
- adicionou-se a mistura sulfocrômica por gotejamento lento a partir de um funil de separação de capacidade de 400 ml;
- borbulhou-se os gases liberados em 2 "traps" lavadores sucessivos, que continham em seu interior soluções de hidróxido de bário previamente aferidas;
- após 1 hora decorrida desde o início da reação, recolheram-se alíquotas dos dois traps lavadores. Procedeu-se então à titulação, com ácido clorídrico previamente aferido por solução padronizada de carbonato de sódio, anotando-se os volumes consumidos.

Pela equação abaixo ¹⁰⁹:

$$\%Clivre = \frac{0,6005}{m_{am}} \cdot N_{HCl} \cdot f_{HCl} \cdot \Delta V ,$$

onde ΔV é a diferença entre os volumes titulados, N_{HCl} e f_{HCl} são a normalidade e o fator do ácido, respectivamente, m_{am} é a massa de amostra, podemos determinar o teor de carbono desejado.

As soluções ou reagentes utilizados foram todos preparados e aferidos conforme procedimentos padronizados ¹⁰⁴. A execução da prova em branco, ou seja, determinação por volumetria ácido-base da concentração da solução dos traps lavadores, foi necessariamente conduzida antes da realização dos ensaios. Tempos de reação superiores a 1 hora mostraram ter pouca influência nos resultados finais. Realizou-se, como precaução necessária, o completo isolamento do sistema, fundamental para evitar riscos de contaminação por gases provenientes do ambiente.

Misturas dos pós de alumina e carbetto de boro: em todas as vias utilizadas, realizou-se a análise da homogeneidade pela determinação de carbono total nas amostras selecionadas. Este método tomou por base a norma IPEN QI-036 ¹¹⁰, que utiliza o equipamento analisador de carbono e enxofre LECO modelo CS-244. Na avaliação do grau de homogeneização tomou-se por base o desvio padrão de n amostras retiradas para análise, comparando-os com o valor equivalente exigido pela especificação.

Para cálculo da quantidade de carbetto de boro presente nas amostras, podem ser feitas as seguintes considerações: sendo a quantidade de carbono total nas amostras a soma das quantidades de carbono livre e carbono combinado, o conhecimento do teor de carbono livre é fundamental. Matematicamente escreve-se:

$$\% \text{ C total} = \% \text{ C livre} + \% \text{ C combinado, ou}$$

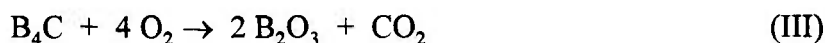
$$X = x_l + x_c \quad (\text{I})$$

onde os termos da relação inferior correspondem diretamente aos da superior.

A combustão total, no forno de indução, do carbono livre disperso pode ser representada pela seguinte equação química:



e a do carbetto de boro presente:



Portanto, sabendo-se que o mol de B_4C é 55,21g e o do CO_2 é 43,99g, podemos determinar a quantidade de carbetto y em função da quantidade (massa) deste último x_{CO_2} , pela expressão:

$$y = \frac{55,21}{43,99} \cdot x_{\text{CO}_2} \quad (\text{IV})$$

e lembrando que, pela equação (II), $x_{CO_2} = 43,99 \cdot x_C / 12,01$, então:

$$y = \frac{55,21}{12,01} \cdot x_C \quad (V).$$

Pela equação (I), portanto, temos condições de calcular a quantidade de carvão de boro presente nas amostras como função da porcentagem de carbono fornecida pelo equipamento, como sendo:

$$y = \frac{55,21}{12,01} \cdot (X - x_L) \quad (VI)$$

Admitindo que tenhamos os valores de porcentagens de carbono livre presentes como contaminantes do carvão de boro, da alumina e do aglomerante, no caso de sua utilização, x_L pode ser determinado, em função desta quantidade, pela relação $x_L = X \cdot X_L / 100$, onde X é a porcentagem de carbono total na amostra de pó (medida pelo equipamento), X_L é o valor da porcentagem de carbono livre na amostra de carvão, por substituição em (VI) obtém-se:

$$y = \frac{55,21}{12,01} \cdot X \cdot (100 - X_L) \quad (VII).$$

Com esta equação pudemos estimar a quantidade de carvão de boro presente nas amostras de pós retiradas para análise.

Para a determinação da condição ideal de homogeneização entre a alumina e o carvão de boro, analisou-se amostras de misturas dos pós preparados em 12 condições diferentes. Isto será objeto de estudo do capítulo VI.

O método de análise quantitativa acima descrito foi escolhido após exame e comparação com outros alternativos. A fluorescência de raios-X, a ser realizada no equipamento então disponível, não apresentou a possibilidade de análise de elementos com número atômico inferior à 11, sendo impossível, portanto a detecção do carbono ou boro. A análise química se utilizaria da dissolução da alumina ou carvão de boro, sendo considerado o método mais confiável. O principal obstáculo à sua realização foram os tempos neces-

sários às análises completas, muito longos, e a eventual dificuldade na dissolução dos materiais, dados os seus elevados pontos de fusão. A espectroscopia de emissão atômica apresentou-se como outra alternativa interessante, apesar de mostrar-se mais eficaz quando o elemento a ser analisado encontra-se presente em proporções inferiores a 500 ppm, o que não é o nosso caso. Haveria portanto a necessidade da realização de um número muito elevado de dissoluções, até que um valor de detecção razoável fosse atingido. Além disso, seria aplicado somente para análises de boro, dado que carbono é o material utilizado para a diluição das matrizes. O método da dissolução por germânio poderia ser utilizado, mas tem menor precisão.

Para a verificação das fases existentes na mistura dos pós, utilizou-se a técnica de difratometria de raios-X, em equipamento da PHILLIPS modelo PW1840. Observou-se a morfologia dos pós atomizados por microscópio eletrônico de varredura, também da PHILLIPS, modelo XL-30.

Pastilhas compactadas: determinou-se a densidade a verde conforme método IPEN MC-022 ¹¹¹, com micrômetros digitais marca Mitutoyo.

Pastilhas sinterizadas: as determinações de densidade geométrica foram conduzidas conforme método IPEN MC-022 ¹¹¹, e as densidades hidrostáticas conforme método IPEN MC-011 ¹¹². A determinação da presença de fases nas pastilhas após a sinterização foi realizada por difratometria de raios-X em diversas secções das mesmas. Para inspeção das pastilhas após sua retirada do forno foi utilizado o microscópio óptico marca OLYMPUS. A determinação do grau de homogeneização do produto final foi conduzida em analisador de imagens LECO 2001 IMAGE ANALYSER, acoplado ao microscópio óptico, com base na medida de dispersão das áreas ocupadas pelas partículas de carbeto de boro com relação a área total do campo escolhido para estudo. Para a realização deste ensaio o seguinte procedimento foi utilizado:

- embutiu-se, lixou-se e poliu-se as pastilhas selecionadas por amostragem;
- levou-se as amostras assim preparadas ao microscópio óptico com analisador de imagens acoplado;

- para análise de imagens foi selecionado o menor dos aumentos possíveis (112 X), com o objetivo de cobrir uma maior área de pastilha, com um menor número de campos visuais possíveis;
- de posse dos valores de área medidos em cada campo calculou-se o desvio padrão das medidas na pastilha em estudo;
- com base nos valores obtidos e por comparação com o valor especificado avaliou-se a operação de homogeneização realizada e a dispersão das partículas de carbetos de boro pela matriz de alumina.

É importante frisar que a preocupação principal na avaliação da homogeneização é a dispersão dos resultados de concentração de partículas de carbetos em cada uma das superfícies analisadas e não seu valor médio, embora este também possa ser daí inferido.

Uma inspeção visual simples em microscópio óptico das pastilhas acabadas foi realizada para verificação de algumas de suas características externas como coloração, presença de trincas ou outros materiais contaminantes, etc. Foram tomadas fotografias destas superfícies, e algumas diferenças, evidentes em temperaturas acima de 1600°C, foram observadas. Isto serviu como contribuição ao estudo das possíveis interações químicas existentes entre alumina e carbetos de boro nas condições de processamento aqui utilizadas.

TERCEIRA PARTE - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Capítulo V

CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

V.1. Alumina

V.1.1. Composição química

Os resultados de análise química das impurezas presentes na alumina por fluorescência de raios-X conforme procedimento IPEN QI-020 ¹¹⁸ são dados na Tabela 5. A sua quantificação é importante pois, quando presentes, afetam sua sinterabilidade conforme a sua natureza e quantidade.

Sabe-se que mesmo pequenas quantidades de óxido de magnésio causam aumento na densificação de peças sinterizadas de alumina, enquanto que os óxidos de silício e cálcio, presentes na maioria das composições de aluminas comerciais, dificultam este processo. Observa-se que, mesmo em quantidades da ordem de 200 ppm, estas impurezas provocam um crescimento anormal dos grãos de alumina^{113, 114, 115}. Dada a pequena solubilidade do SiO₂ na rede, este tende a permanecer segregado nos contornos em estado sólido ou líquido, quando presente em quantidade crítica^{113, 114}. Este fato leva à presença, no sistema, da fase líquida aluminossilicato de cálcio, eutético do sistema Al₂O₃ - SiO₂ - CaO a 1540°C, que forma um filme líquido contínuo entre os grãos. Como a concentração destas impurezas varia de região para região das peças sinterizadas, o crescimento dos grãos acaba não sendo uniforme. Entretanto, a dopagem da alumina com pequenas quantidades de magnésio previne a formação desta fase por dissolução de íons Si²⁺, que aumenta com o aumento do teor de Mg²⁺ presente^{113, 114, 116}, removendo-o dos contornos de grão. O MgO mantém estreita a distribuição dos ângulos diedros característicos dos contornos, prevenindo a separação poro - contorno de grão¹¹³. Com relação à impureza óxido de cálcio, o óxido de magnésio atua

principalmente no sentido de prevenir a segregação anisotrópica destes para os contornos, homogeneizando e, com isso, prevenindo crescimento anormal dos grãos devido à heterogeneidade de concentrações de cálcio ao longo da matriz de alumina¹¹⁶. Alguns estudos mostram que a sua adição em solução sólida com a alumina aumenta por um fator de 3 a taxa de densificação, e por um fator de 2,5 a taxa de crescimento dos grãos, sugerindo-se respectivamente como mecanismos de controle na sinterização os da difusão em contorno de grão e difusão superficial^{117, 118}. Atribuem como principal vantagem no uso deste material o fato de o mesmo ser um inibidor da velocidade de crescimento de grãos de alumina. No livro de GITZEN⁹³ são encontrados resumos de outros estudos que classificam os elementos conforme seu efeito na sinterização de peças de alumina. Os efeitos inibidores dos íons ferro na difusividade dos íons que controlam a sinterização são discutidos por ZHAO e HARMER¹¹⁹.

Tabela 5 - Teor de impurezas da alumina obtida por fluorescência de raios-X.

Determinação	Resultado (%)
Silício	< 0,03
Magnésio	< 0,03
Ferro	0,042
Níquel	< 0,005
Cálcio	0,008
Cromo	0,0023
Titânio	< 0,01
Molibdênio	< 0,01
Háfnio	< 0,005
Cloro	< 0,005
Bromo	< 0,005
Iodo	< 0,005
Gadolínio	< 0,005
Disprósio	< 0,005
Samário	< 0,005
Európio	< 0,005

Pela análise da Tabela 5, dado que as concentrações de silício e magnésio são menores que 300 ppm, o crescimento anormal de grãos da alumina poderá ocorrer quando da sinterização das pastilhas de alumina-carbeto de boro. Este fenômeno não será aqui verificado experimentalmente, podendo ser detalhado em trabalho futuro.

V.1.2. Propriedades físicas do pó

Os valores de algumas das propriedades físicas dos pós de alumina são fornecidas na Tabela 6, juntamente com os gráficos de distribuição granulométrica. Para pós moídos ou sem preparo prévio os resultados de área de superfície específica (BET) e diâmetro médio de partículas foram tomados pela média de duas análises. A Figura 10 mostra o difratograma de raios-X evidenciando a fase α , enquanto a morfologia do pó moído pode ser observada nas Figuras 11A e 11B.

Tabela 6 - Propriedades físicas dos pós de alumina.

Alumina	BET(m ² /g)	Ø médio (µm)	Dens. Pó (g/cm ³)
sem preparo	1,9 ± 0,1	3,15 ± 0,01	0,52 ± 0,04
moída 70 horas	5,2 ± 0,1	1,94 ± 0,06	0,97 ± 0,02

(A)

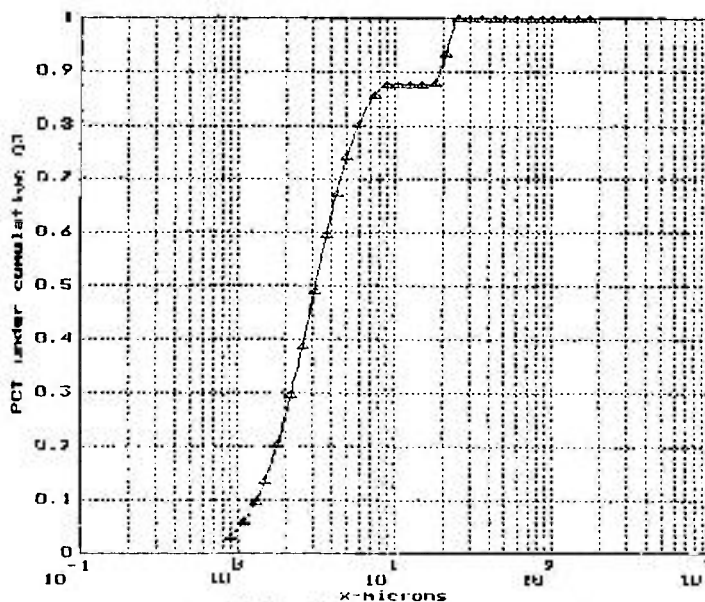


Figura 9A - Distribuição granulométrica da alumina como recebida.

(B)

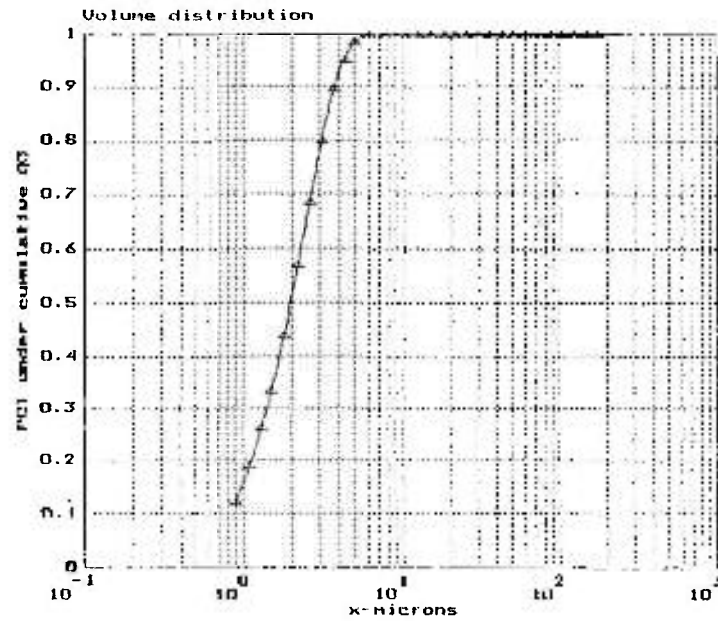


Figura 9B - Distribuição granulométrica da alumina preparada conforme item IV.2.1..

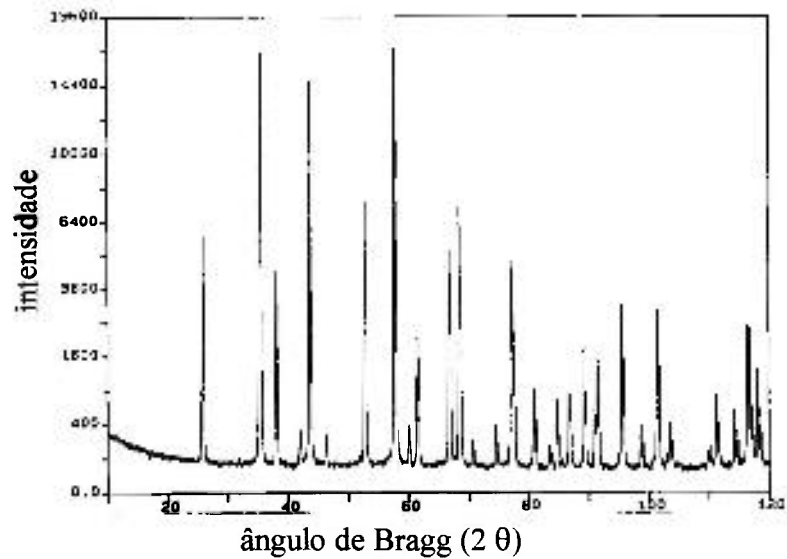


Figura 10 - Difratograma de raios-X do pó de alumina.

(A)

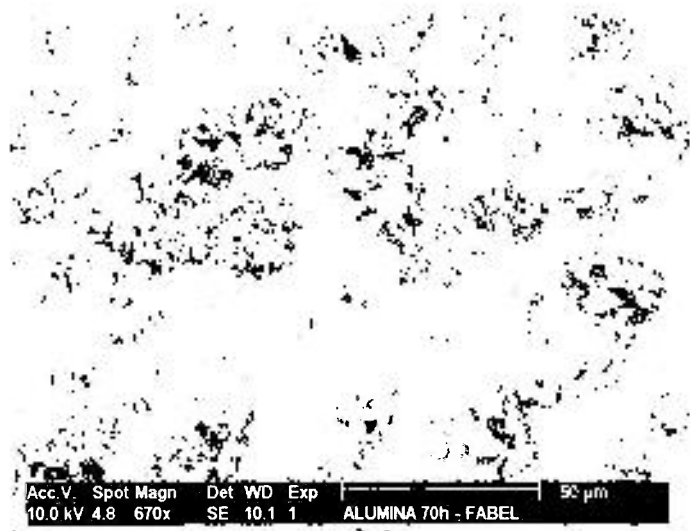


Figura 11A - Micrografias em MEV de pó de alumina após moagem (670 X).

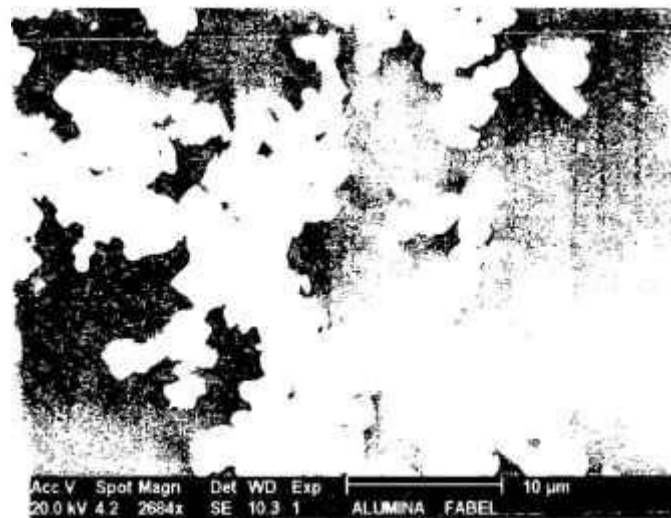


Figura 11B - Micrografia em MEV de pó de alumina após moagem (2863 X).

V.2. Carbetto de Boro

V.2.1. Composição química

Os resultados da análise química do carbetto de boro são dados na Tabela 7. Os dados foram extraídos de certificado de análise fornecido pelo fabricante, com exceção da determinação de carbono livre, realizada conforme técnica descrita no item IV.3..

Tabela 7 - Composição química do carbetto de boro F-280 da ESK.

Determinação	Resultado (%)
Boro	79,7
B ₂ O ₃	0,005
Boro + Carbono	99,5
Ferro	0,0051
Cálcio	0,013
Cloro	0,0016
Flúor	≤ 0,0003
Boro solúvel	0,10
Água	0,0215
Carbono livre	0,4212
teor de ¹⁰ B (átomos)	19,9 ± 0,3

Relativamente ao carbetto de boro, uma das principais impurezas presentes em composições comerciais e que possui efeito deletério sobre as propriedades a sinterização é o carbono livre. O conhecimento de sua quantidade é de fundamental importância no estabelecimento da estrutura cristalina e estequiometria do carbetto^{120, 121}. Discutir-se-á no capítulo VIII a possibilidade de reação deste carbono livre com a alumina. Esta reação possivelmente promoveria o fenômeno de perda de massa em pastilhas sinterizadas, nas condições de tempo e temperatura mais severas.

V.2.2. Propriedades físicas do pó

Os valores de algumas propriedades físicas do pó de carbetto de boro são dadas na Tabela 8. Os valores para diâmetro médio das partículas foram extraídos de certificado de análise fornecido pelo fabricante. Entretanto, procedeu-se à sua confirmação por meio de medições realizadas em micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura. A morfologia do pó pode ser verificada nas figuras 12A e 12B.

Tabela 8 - Propriedades do pó de carbetto de boro conforme certificado da ESK.

Carbetto de boro	BET (m ² /g)	Ø médio (µm)	Dens. solta (g/cm ³)	Dens.batida (g/cm ³)
ESK F-280	< 0,1	44 - 53	0,97	1,25
	Ø médio exp (µm)	49,83		

(A)

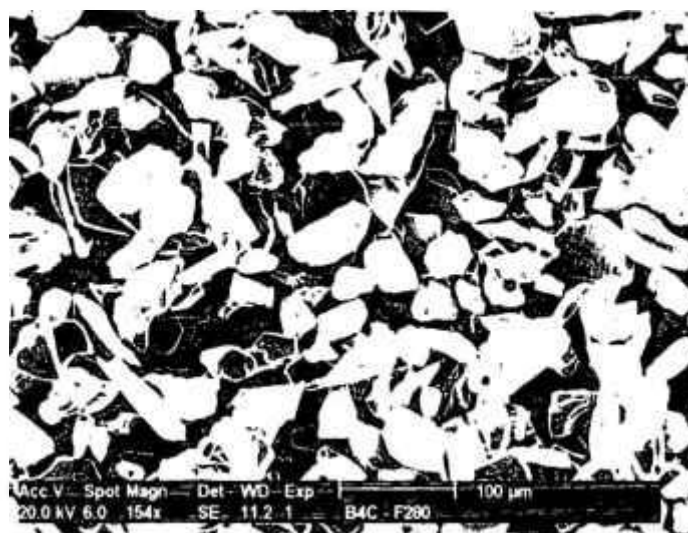


Figura 12A - Micrografia em MEV do pó de carbetto de boro (154 X).

(B)

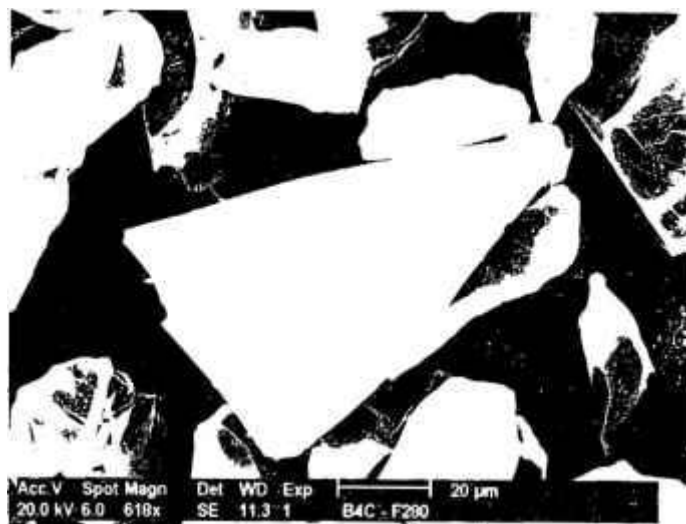


Figura 12B - Micrografia em MEV do pó de carbeto de boro (618X).

V.3. Pós Atomizados de Alumina-Carbeto de Boro (1,5% em peso de B_4C) - Via I

Os aglomerados de partículas obtidos após atomização podem ser visualizados nas Figuras 13 e 14. Observa-se na Figura 14 a presença de partículas de carbeto de boro isoladas (conforme comparação morfológica com a Figura 12B), indicando que algumas delas podem não ter sido aglomeradas durante esta operação. Algumas características dimensionais das partículas aglomeradas são dadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Características dimensionais das partículas aglomeradas.

Partículas na amostra de pó aglomerado	Diâmetro dos aglomerados (μm)
menor	6
maior	150
moda	18
faixa de variação	6 - 150

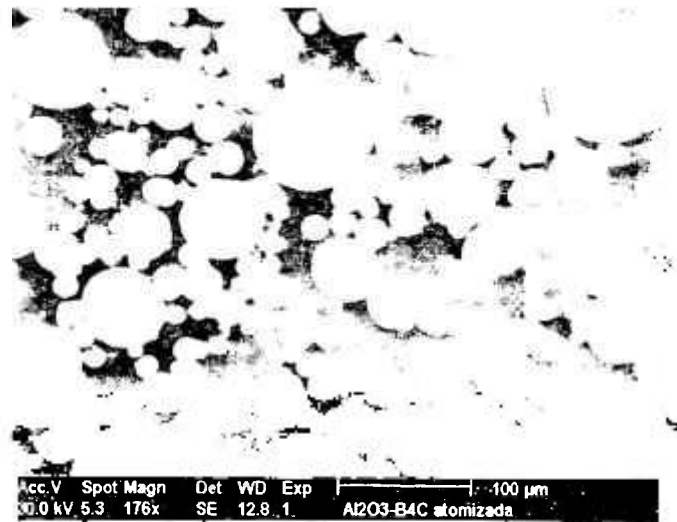
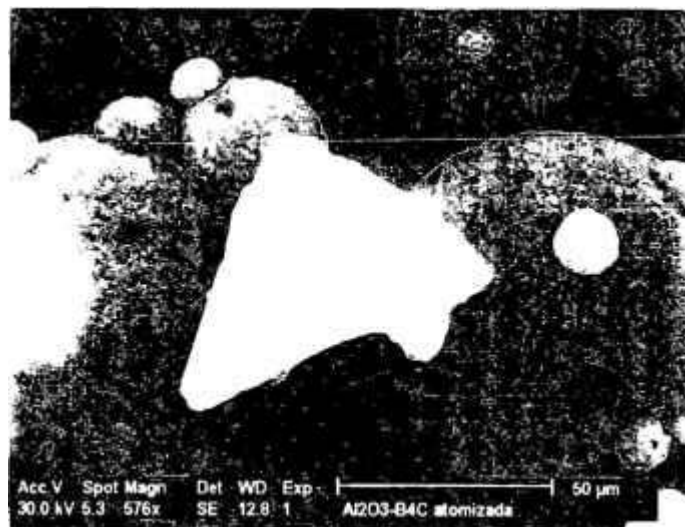


Figura 13 - Micrografia em MEV dos aglomerados esféricos dos pós atomizados com 1,5% de PVA de alumina-carbeto de boro (1,5% de B_4C) (176 X).



14 - Micrografias em MEV dos pós atomizados com 1,5% de PVA de alumina-carbeto de boro (1,5% de B_4C) mostrando uma partícula de carbeto de boro isolada após atomização (576X).

A observação da Figura 15 e a análise dos resultados obtidos para a distribuição de dimensões dos aglomerados para os pós atomizados mostra uma pequena tendência à bimodalidade.

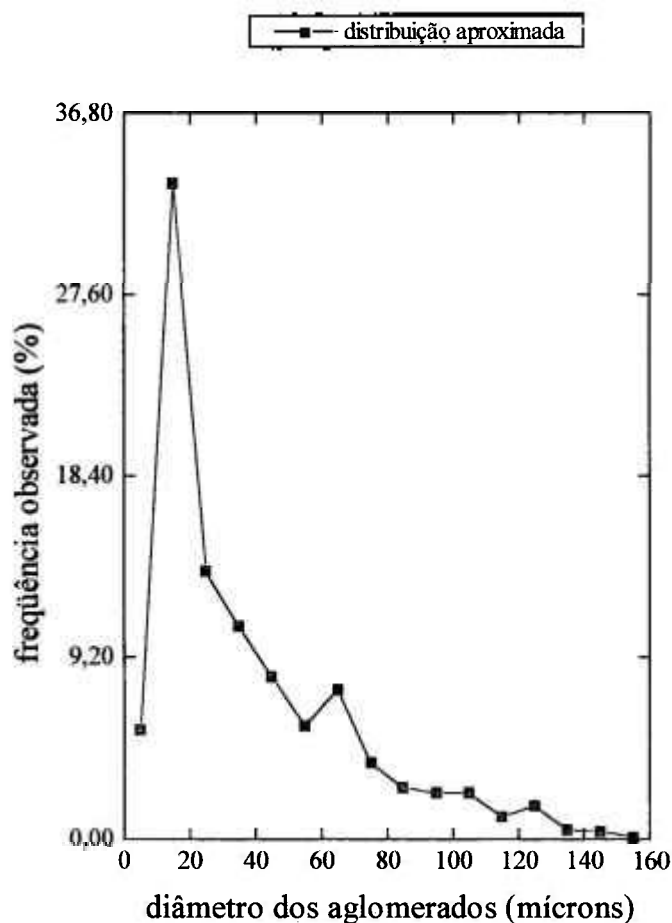


Figura 15 - Distribuição dimensional dos aglomerados de partículas obtidos por atomização, material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ (1,5% de B_4C).

Conforme o trabalho de YEH & SACKS ⁴⁹ confirma-se a obtenção de maiores densidades à verde e sinterizadas quando do uso de pós com partículas que apresentam este tipo de distribuição. No trabalho SMITH & MESSING ⁵⁰ confirmam-se os melhores resultados obtidos na etapa de sinterização quando do trabalho com distribuições bimodais de partículas. Entretanto, para que sejam obtidas maiores densidades, há a necessidade de que a razão entre as dimensões das partículas maiores e menores possua um de-

terminado valor crítico, para que estas possam ocupar posições intersticiais e para que, portanto, a bimodalidade produza maior densificação. Em KONAKAWA & ISHIZAKI ⁴⁸ é sugerido um valor ótimo para o espalhamento destas distribuições. Fazendo-se aqui uma analogia entre os trabalhos com distribuições de partículas dos autores acima citados e com os aglomerados de partículas após atomização, sugere-se que um melhor preenchimento da cavidade da matriz de compactação pode ser conseguido quando do uso de distribuições de partículas aglomeradas com estas características. Voltaremos a essa discussão no capítulo VII. A Figura 15 foi construída após determinação do diâmetro de vários aglomerados de partículas, obtidas em micrografias eletrônicas de varredura, tomadas pelo exame de diversas regiões do campo visual do microscópio, semelhantes ao da Figura 13.

Capítulo VI

HOMOGENEIZAÇÃO ALUMINA-CARBETO DE BORO

Julgou-se importante neste ponto do trabalho um estudo preliminar dos parâmetros e de algumas técnicas para avaliação da homogeneização entre os pós de alumina e carbetos de boro. Este capítulo pretende contribuir ao estudo da homogeneização entre ambos os materiais, dada a pequena quantidade de trabalhos existentes sobre o assunto.

VI.1. Objetivos, Propriedades e Parâmetros Estudados

A operação de homogeneização foi aqui realizada com o objetivo de fornecer o maior grau de homogeneização entre os materiais alumina e carbetos de boro.

Nesta etapa do processo de fabricação, a propriedade escolhida para análise foi o grau de homogeneização, estudada em função dos parâmetros porcentagem de fase dispersante adicionada à mistura e tempo de homogeneização. Para tanto, preparou-se misturas dos pós em 12 condições diferentes, realizando-se a seguir a determinação indireta da concentração de carbetos de boro (componente chave) em várias amostras da mistura, dos valores médios e desvios. Com base nestes resultados foi possível a avaliação do desempenho da mistura quanto à quantidade de fase dispersante utilizada, determinando-se aquela onde os desvios do valor médio de concentração foram menores. Para esta condição, determinou-se as curvas de $\sigma = f(t)$ e $M = f(t)$, e então foi determinado o tempo ideal de homogeneização para $M = 1$.

O objetivo do estudo dos parâmetros de homogeneização foi a determinação da quantidade de fase dispersante a ser adicionada à mistura e do tempo necessário para a obtenção do grau de homogeneização desejado.

VI.2. Homogeneização Alumina-Carbeto de Boro na Via I

Considerando-se a Figura 8, a homogeneização de alumina com adição de 1,5 % de carbeto de boro na Via I foi realizada no preparo da suspensão a ser introduzida no atomizador. Dada a adição de aglomerante nas suspensões preparadas, a influência de seu teor sobre a dispersão na concentração de carbeto de boro pode ser analisada. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10. As amostras para análise foram retiradas da superfície da suspensão.

Tabela 10 - Valores de dispersão da concentração de carbeto de boro em amostra de pós homogeneizados, determinadas à partir de análises de carbono total.

% em peso PVA	Carbono total (%)	Carbono total teórico (%)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)*
1,5	1,161	1,1564	0,060	5,17
3,0	2,001	1,9665	0,104	5,20

* o desvio padrão relativo é definido como o quociente entre desvio padrão e a porcentagem de carbono total, multiplicado por 100.

Dada a pequena diferença entre os desvios padrões relativos, inferiu-se que a adição de maior quantidade de aglomerante não teve influência sobre a dispersão de carbeto de boro na suspensão. Um estudo mais minucioso deverá ser conduzido, entretanto, com o intuito de se determinar a dispersão de carbeto por toda a suspensão, por retirada de amostras em vários de seus pontos, não somente em sua superfície, de maneira a não introduzir perturbações no sistema que possam afetar os resultados.

VI.3. Homogeneização Alumina-Carbeto de Boro Via II

O estudo da melhor condição de homogeneização entre pós de alumina e de carbeto de boro na Via II foi levado adiante por meio do preparo de misturas de ambos

os pós em 12 condições (Tabela 11), diferentes entre si quanto à quantidade da fase líquida dispersante utilizada e quanto ao tempo de operação. Foram mantidas constantes a agitação do sistema, conseguida por meio de velocidade de rotação do equipamento (42 rpm), a fração volumétrica do recipiente preenchida (20 %), e a quantidade de carbeto de boro adicionado (1,5 %). Como fase dispersante foi utilizado o álcool etílico. Utilizou-se dos materiais brutos, sem preparo prévio.

Tabela 11 - Condições de preparo das amostras para o estudo de homogeneização entre os pós de alumina e carbeto de boro (1,5 %).

Amostra número	Tempo de homog. (h)	% de dispersante
01	3	30
02	2	30
03	1	30
04	1	20
05	3	20
06	2	20
07	2	50
08	3	50
09	1	50
10	3	0
11	1	0
12	2	0

As amostras de pó retiradas para análise foram tomadas no sentido longitudinal do cilindro ou recipiente de homogeneização. No caso do uso de misturas com fase líquida, as amostras foram retiradas, secadas em estufa e posteriormente analisadas. Para cada conjunto de resultados foram calculadas as médias, variâncias e desvios padrões respectivos. Ênfase foi dada aos resultados de dispersão, pois para a avaliação da operação são utilizados mais comumente parâmetros estatísticos^{22, 25, 36}. Observou-se maior dispersão para as misturas que se utilizaram de fase líquida dispersante, em todas as porcentagens, principalmente em tempos menores de operação. Os resultados obtidos podem ser explicados como sendo devidos ao aumento das forças interparticulares, conforme descrito no item

II.1.1 ^{25, 27, 32, 33}. Em quantidades menores, o álcool etílico atua de maneira pouco eficiente como fase dispersante, somente aumentando a intensidade das forças mencionadas acima. O comportamento seguido pela mistura de sólidos tornar-se-ia o apresentado por uma mistura coesiva, ou seja, haveria o favorecimento da formação de aglomerados de partículas, impedindo com isso o bom andamento da operação.

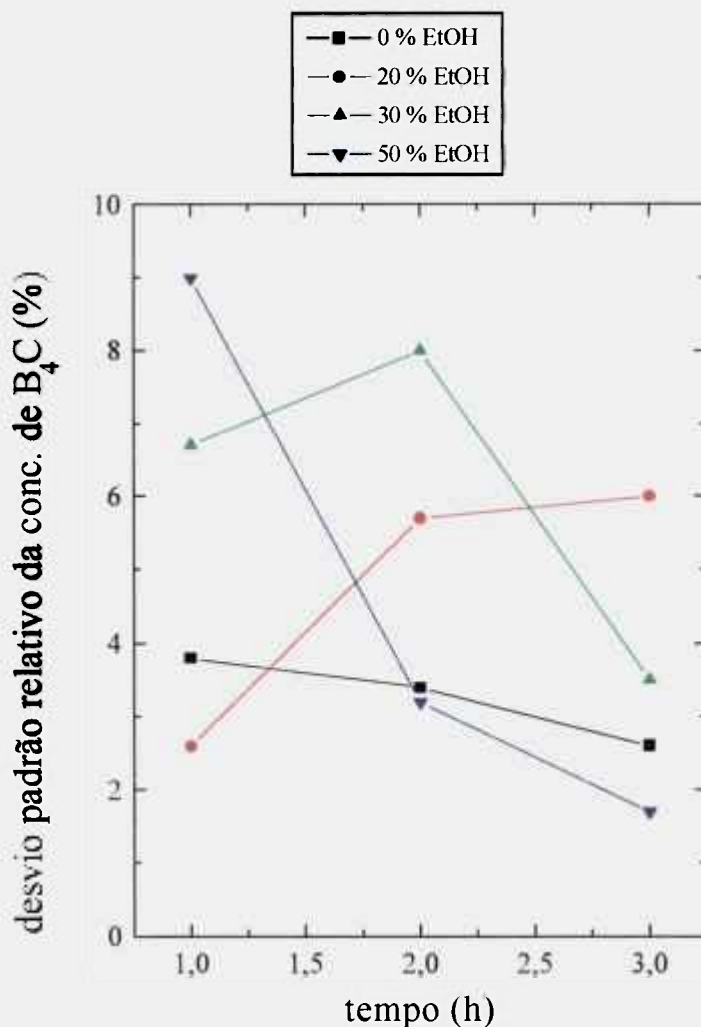


Figura 16 - Dispersão relativa nos valores de concentração de carbeto de boro em função do tempo, para diferentes porcentagens de dispersante utilizadas.

A presença de umidade acima de um determinado valor crítico também aumenta em várias ordens de magnitude as forças de van der Waals ^{25, 27}, por diminuição da distância entre as partículas, sendo mais um fator que contribui para a sua coesão. Entretanto, outros fatores como a diferença de densidades entre os pós e a introdução de fase lí-

quida em grande quantidade pode levar a problemas de segregação devida à densidade (como ocorre nas misturas "free-flowing"). Observou-se, entretanto, pela análise das curvas da Figura 16, que pós homogeneizados à seco apresentaram em média os menores desvios, indicando que para as massas aqui utilizadas o uso de fase líquida torna-se dispensável.

Apesar do melhor resultado apresentado pelas dispersões homogeneizadas com 50% de fase líquida e por tempo de 3 horas, optou-se pela utilização da homogeneização à seco, dada a proximidade nos resultados de dispersão. A vantagem é a redução do número de etapas necessárias à fabricação das pastilhas, pois pode ser eliminada a operação de secagem.

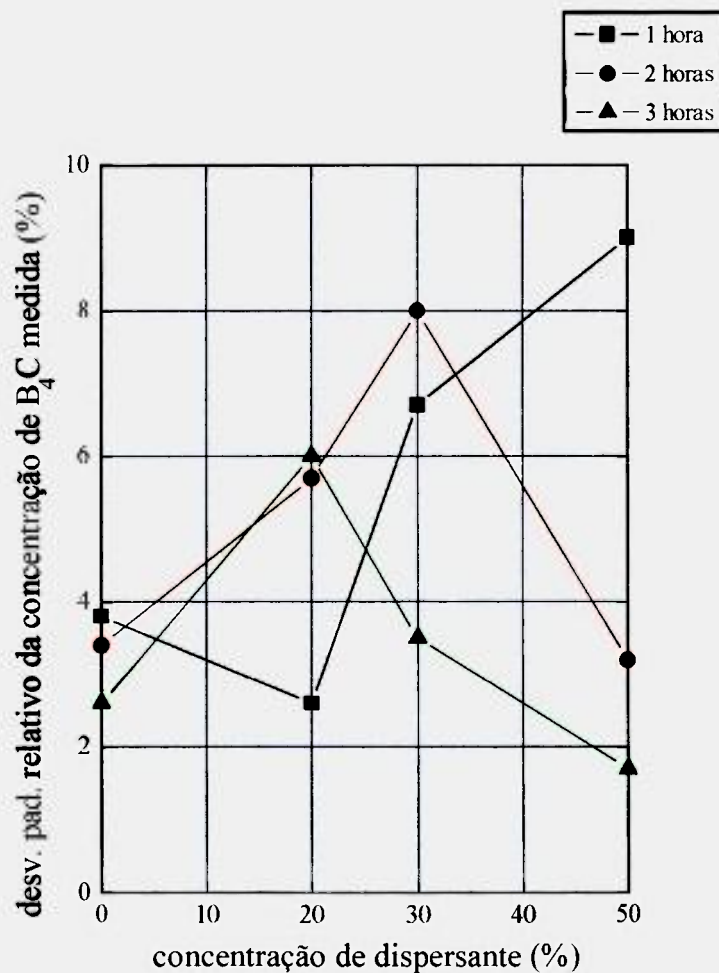


Figura 17 - Dispersão relativa nos valores de concentração de carbeto de boro em função da porcentagem de dispersante, para diferentes condições de tempo.

Transpondo-se para o eixo das abcissas os valores de porcentagem de aglomerante, visualiza-se melhor o efeito do tempo na homogeneização das misturas, conforme Figura 17. Observa-se a tendência à diminuição nos valores de dispersão com o aumento dos tempos e diminuição das quantidade de fase líquida dispersante.

VI.4. Índices de Mistura como Controladores da Homogeneização

O grau de homogeneização foi avaliado inicialmente com relação à concentração nominal de carbetto de boro. Entretanto, para avaliarmos o comportamento da mistura com o tempo de operação, podemos utilizar os chamados índices de mistura, introduzidos no capítulo II. Os índices de mistura M dados em POUX et alii²² são agrupados em 4 classes, distintas entre si ao tomarem por base parâmetros diferentes. Índices de mistura baseados em parâmetros estatísticos são os mais utilizados. Conforme as considerações sobre os resultados de desvio padrão relativo feitas no item anterior, os parâmetros aqui utilizados também foram os estatísticos. Médias, variâncias e desvios padrões foram os utilizados para tal avaliação. Salienta-se que a variância dos valores de concentração ou outra propriedade utilizada para análise deve levar em conta todos os termos da equação abaixo, caso seja desejada elevada precisão:

$$\sigma^2 = \sigma^2 \text{ mistura} + \sigma^2 \text{ análise} + \sigma^2 \text{ amostragem} + \sigma^2 \text{ pureza} \quad (14)$$

onde:

- σ^2 mistura = variância da mistura, idealmente próxima do valor de σ_R para uma mistura aleatória e zero para uma mistura ordenada;
- σ^2 análise = variância causada pelo método de análise;
- σ^2 amostragem = variância devida ao método de amostragem e à forma de divisão da amostra para a análise;

- σ^2 pureza = considerada freqüentemente igual a zero se os materiais utilizados são puros.

Não foi feita a determinação da contribuição individual de cada um dos três últimos termos para os resultados de variância obtidos. Estes foram simplesmente desprezados. Com isso, a expressão utilizada para a variância total dos resultados se reduziu a:

$$\sigma^2 = \sigma^2 \text{ mistura.} \quad (15)$$

É necessário, entretanto, sabermos para qual valor de índice de mistura será atingido o valor desejado de homogeneização da mistura com a qual trabalhamos. Este valor nos indicará também qual o tempo necessário para atingimento do requisito. A Tabela 12 mostra as expressões de vários autores para os índices de mistura e os valores de M, onde a amostra analisada se apresenta homogeneizada como um sistema ideal. Neste caso, considera-se o desvio padrão das amostras como sendo igual ao desvio padrão de uma amostra homogeneizada aleatoriamente. Nesta tabela σ é o desvio padrão da amostra, σ_0 é o desvio padrão de um sistema binário de partículas completamente segregado, σ_R é o desvio padrão de um sistema aleatório perfeito e x é o valor médio da propriedade analisada. Estes últimos podem ser obtidos a partir das expressões das variâncias:

$$\sigma_0 = P (1 - P) \quad (16)$$

onde P é a concentração de um componente da mistura, dada em porcentagem, e:

$$\sigma_R = P (1 - P) / N \quad (17)$$

onde N é o número de partículas na amostra ³⁵. Observa-se que na maioria dos casos há diferença entre os valores de M ideal, determinados por expressões mais simples ou mais elaboradas. Os calculados por Chudzikiewicz, Smith e Lacey, por exemplo, baseiam-se nas fórmulas mais simples. Salienta-se novamente a necessidade, quando da condução de um estudo em particular, da padronização dos índices. A escolha dos índices convenientes pode ser feita, conforme mencionado na introdução, por critérios próprios do pesquisador. O importante no seu estabelecimento é a correta interpretação do resultado por ele fornecido,

para que a avaliação ou acompanhamento da operação de homogeneização seja efetuada de maneira correta.

Tabela 12 - Expressões e valores de M para $\sigma = \sigma_R$, misturas binárias, baseados nas definições de σ , σ_0 e σ_R ^{22, 35}.

Autor (es)	Expressão de M	Valor de M para $\sigma = \sigma_R$
Kramers	$M = (\sigma_0 - \sigma) / (\sigma_0 - \sigma_R)$	1
Lacey	$M = (\sigma^2_0 - \sigma^2) / (\sigma^2_0 - \sigma^2_R)$	1
Beaudry	$M = [(\sigma_0/\sigma) - 1] / [(\sigma_0/\sigma_R) - 1]$	1
Ashton e Valentin	$M = \sqrt{[(\log \sigma^2_0 - \log \sigma^2) / (\log \sigma^2_0 - \log \sigma^2_R)]}$	1
Valentin	$M = (\log \sigma_0 - \log \sigma) / (\log \sigma_0 - \log \sigma_R)$	1
Miles	$M = 1 - (\sigma^2 / \sigma^2_0)$	$[1 - (\sigma^2_R / \sigma^2_0)] < 1$
Yano et al, Michaels e Puzinaukas	$M = \sigma / \sigma_0$	$\sigma_R / \sigma_0 < 1$
Westmacott e Linehan	$M = \sigma^2 / \sigma^2_0$	$\sigma^2_R / \sigma^2_0 < 1$
Weindenbaum & Bonilla	$M = \sigma_R / \sigma$	1
Lexis, Poole et al	$M = \sigma / \sigma_R$	1
Rose e Robinson	$M = 1 - \sigma / \sigma_0$	$[1 - (\sigma_R / \sigma_0)] < 1$
Chudzikiewicz	$M = \sigma / x$	σ_R / x
Charlier	$M = (\sigma^2 - \sigma^2_R) / x^2$	0
Smith	$M = \sigma_0 / \sigma$	$\sigma_0 / \sigma > 1$
este trabalho	$M = \sigma / \sigma_R$	1

Neste trabalho foi considerado como índice de mistura ideal o calculado de modo tal que o seu desvio padrão correspondesse ao valor de tolerância dada para a composição de ^{10}B exigida por centímetro cúbico. Ao ser obtido o índice correspondente a este valor considerou-se a mistura satisfatória. O valor de σ_0 foi calculado com base na equação (16), admitindo 1,50 como a porcentagem de carbeto de boro em mistura com a alumina.

Dado que uma mistura perfeitamente aleatória de dois materiais só poderá ser alcançada com tempos de homogeneização muito longos ²², isto pode ser não justificável em termos de processamento. O uso de valores de σ^2R baseados em especificações pode fornecer uma idéia mais realista sobre o andamento da operação ou sobre o estado da mistura, sendo tido também como o principal objetivo. Como os valores de concentração média de ¹⁰B e respectivo desvio são fornecidos na especificação, podemos por ela determinar a concentração média de B₄C e respectivo desvio. Com base nestes valores determina-se como sendo $1,50 \pm 0,06$ a porcentagem média de carbetto. Nosso σ^2R torna-se, portanto, igual a 0,0036. Aqui foi admitido que este valor permanece constante durante todo o processo de fabricação, até a obtenção do produto final. Com base nas afirmações acima, a tabela anterior apresentará os valores para índice de mistura dados na Tabela 13. Para fins de visualização, considerou-se apenas as expressões dos autores cujos índices de mistura apresentam valor 1 quando da obtenção do valor de σ desejado.

Tabela 13 - Índices de mistura recalculados com base no valor de σR dado pela especificação.

Autor (es)	Expressão de M	Resultado calculado
Kramers	$M = (\sigma_0 - \sigma) / (\sigma_0 - \sigma R)$	1,0603
Lacey	$M = (\sigma^2_0 - \sigma^2) / (\sigma^2_0 - \sigma^2 R)$	1,0367
Beaudry	$M = [(\sigma_0/\sigma) - 1] / [(\sigma_0/\sigma R) - 1]$	1,1389
Ashton e Valentin	$M = \sqrt{[(\log \sigma^2_0 - \log \sigma^2) / (\log \sigma^2_0 - \log \sigma^2 R)]}$	1,0454
Valentin	$M = (\log \sigma_0 - \log \sigma) / (\log \sigma_0 - \log \sigma R)$	1,0938
Weindenbaum e Bonilla	$M = \sigma R / \sigma$	1,0741
Lexis, Poole et al	$M = \sigma / \sigma R$	0,9310
este trabalho	$M = \sigma / \sigma R$	0,8125

Observa-se a diferença nos valores de M para os autores que o utilizam, quando o novo conceito de σ^2R é aplicado. Observa-se em alguns casos que as condições de homogeneização aqui utilizadas são mais do que suficientes para a produção de uma dispersão dentro dos limites de especificação, pois o valor de σ^2R é menor que o valor de σ^2 , dependendo-

se daí que um tempo menor de operação poderia ter sido aqui utilizado. A partir desta análise sugere-se duas aplicações dos índices de mistura M , visualizadas nas Figuras 18 e 19. A primeira delas refere-se à avaliação pura e simples da qualidade da mistura relativamente a um determinado valor de M desejado, em relação a um determinado intervalo de tempo. As medidas de desvio padrão aplicadas nas equações tabeladas nos informariam o quão próxima ou distante se encontra a nossa mistura deste valor.

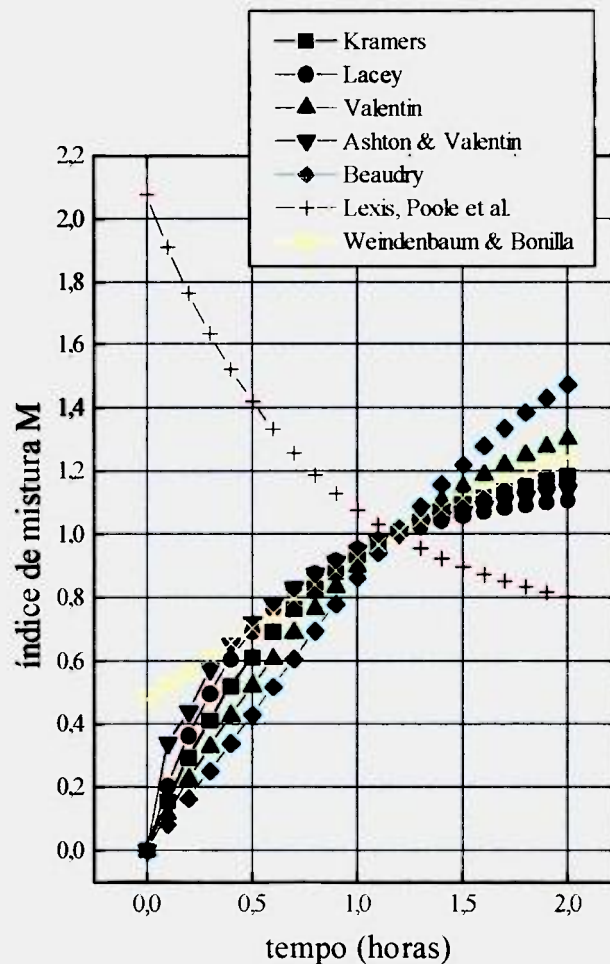


Figura 18 - Curvas de $M = f(t)$ para $M=1$ quando $\sigma = \sigma R$, $t =$ tempo de homogeneização.

Como segunda aplicação poderíamos sugerir a determinação do tempo ideal de homogeneização, a partir de um estudo prévio da homogeneização entre os pós. Esta poderia ser conduzida da seguinte maneira:

- determinação da curva de $\sigma = f(t)$. Dada a liberdade na escolha dos índices de mistura, ao escolhermos $M = \sigma(t)$ teremos condições de determinar o tempo já nesta etapa;

- ao escolhermos os índices de mistura tabelados $M = f(\sigma)$, com o conhecimento prévio de $\sigma = f(t)$ determinamos $M = f(t)$. A resolução destas equações para $M = 1$ ou $\sigma = \sigma_R$, ou a construção das curvas de $M = f(t)$ nos possibilita obter o tempo desejado, conforme Figura 18.

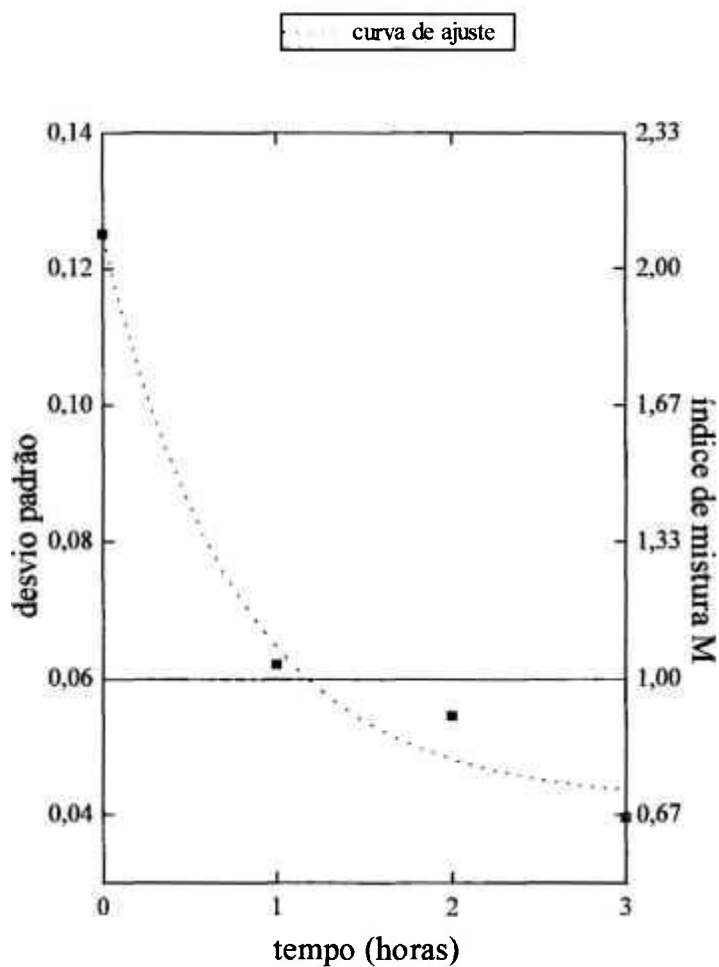


Figura 19 - Desvio padrão em função do tempo, pós de alumina - carbeto de boro (1,5 %) homogeneizados à seco.

A partir dos valores de desvio padrão obtidos para os pós homogeneizados à seco a curva de $\sigma = f(t)$ obtida foi a da Figura 19. A equação que melhor se ajusta a esta curva, para o intervalo de tempo entre 0 e 3 horas, assumindo decaimento exponencial, é:

$$\sigma = 0,04196 + 0,08274 \cdot \exp(-t/0,77208) \quad (18)$$

Esta equação fornece, para $\sigma = 0,06$, o valor de tempo de homogeneização igual a 1,176 horas, ou 1h 10' 33,6", para $M = \sigma$. A condição de tempo de homogeneização aqui adotada para análise foi, portanto, suficiente para a obtenção do valor de dispersão previamente estabelecido.

Ao adotarmos as definições de M tabeladas, as curvas obtidas são as da Figura 18, onde é observada a concordância nos resultados pela aplicação das equações propostas por vários autores, apesar das diferenças existentes.

Capítulo VII

COMPACTAÇÃO

VII.1. Objetivos, Propriedades e Parâmetros Estudados

A etapa de compactação do processo de fabricação das pastilhas foi utilizada com o objetivo o fornecimento da configuração geométrica desejada para a peça.

Nesta etapa do processo de fabricação as propriedades estudadas foram a densidade, uniformidade dimensional e mássica das pastilhas, em função dos parâmetros pressão de compactação e da densidade solta dos pós obtidas em cada uma das vias de preparo utilizadas. Para tanto, pós preparados pelas 3 vias mencionadas foram compactados nas pressões de 1,5 a 3,5 tf/cm², e a seguir foram determinados os valores de densidade geométrica, médias e desvios para cada uma destas condições. Com isso puderam ser construídas as curvas de densidade à verde em função das pressões utilizadas.

O objetivo do estudo dos parâmetros de compactação foi a definição, com base em parâmetros geométricos, de qual via de pré-compactação permite a obtenção de compactados mais homogêneos dimensionalmente, e o estabelecimento de uma pressão ótima de compactação forneça valores maiores e mais uniformes de densidade à verde.

VII.2. Uniformidade Dimensional dos Compactados

A uniformidade no preenchimento da cavidade da matriz de compactação é um dos requisitos fundamentais para a obtenção de pastilhas à verde com reprodutividade

de características como massa, dimensões e, portanto, densidade. No caso de trabalharmos com matrizes de enchimento automático, além deste fator deveremos considerar a velocidade de enchimento, importante na minimização do tempo de processamento ²¹. Para tanto, efetua-se a preparação dos pós de tal maneira que o atrito entre as partículas seja reduzido. A união das partículas do pó em aglomerados maiores é feita pela técnica da atomização ou "spray-drying". A obtenção de aglomerados de partículas diminui a área de contato no pó, minimizando o atrito. Portanto, ao utilizarmos a atomização para o preparo dos pós, espera-se obter maior uniformidade de massas, dimensões, velocidade de enchimento da cavidade da matriz de compactação (e portanto velocidade global desta etapa do processo de fabricação), face aos pós preparados da maneira convencional ou não aglomerados.

Para que fosse verificada a uniformidade no preenchimento e nas pastilhas após compactação analisou-se a variação da densidade aparente apresentada pelo pó quando no interior da cavidade de enchimento. Os valores obtidos são dados na Tabela 14. Dado que os valores obtidos para as médias das determinações foram diferentes, julgou-se conveniente o uso do desvio padrão relativo para a comparação. Este pode ser calculado pela expressão:

$$\sigma_r = \sigma \cdot 100 / \rho \quad (19)$$

A observação dos resultados demonstra a semelhança no desempenho dos pós da Via I e o seu bom desempenho face aos pós não preparados ou preparados pela Via II. Podemos relacionar este fato aos melhores resultados obtidos pelas pastilhas (à verde ou sinterizadas) por esta via com maior uniformidade em massas, conforme exame das figuras adiante deste capítulo. Observa-se também que o valor de densidade aparente obtido para o pó atomizado com 1,5% de aglomerante é, dentro do desvio experimental, da mesma ordem de grandeza que o valor obtido para o pó atomizado com 3 % de aglomerante. Entretanto, o valor médio é maior, isto se devendo possivelmente à menor presença de fibras do polímero, não prejudicando o empacotamento das partículas.

Uma observação deve ser feita quanto à não utilização de aglomerante na preparação dos pós. Obteve-se corpos compactáveis somente em pressões de compactação ao redor de 0,1 à 1,1tf/cm², indistintamente, para pós preparados sem aglomerante. Valores

de pressão abaixo do limite inferior não consolidam o material, enquanto que valores acima do limite superior provocam o aparecimento de trincas, sendo também freqüente o problema do descolamento da camada superior da pastilha ou "end-capping" ⁶². Todos estes problemas devem-se à baixa resistência à verde apresentada de maneira geral pelos pós cerâmicos ^{21, 60}. Pode ser daí inferida a existência de um valor ótimo para quantidade de aglomerante a ser adicionado ao pó. Esta adição deve, entretanto, ser suficiente para oferecer a resistência à verde desejada e não prejudicar o empacotamento das partículas, possibilitando a obtenção de maiores densidades à verde. Conforme os resultados acima, uma quantidade igual ou menor que 1,5 % parece ser suficiente. Um trabalho futuro pode ser conduzido com o intuito de se estabelecer precisamente esta quantidade.

Tabela 14 - Densidades aparentes dos pós utilizados.

Tipo de preparo	Densidade ap. média ρ (g/cm ³)	Variância σ^2 (g/cm ³) ²	Desv. padrão σ (g/cm ³)	Desvio padrão relativo σ (%)
sem preparo (pó bruto)	0,520	0,0023	0,048	9,20
Via II	0,958	0,0047	0,068	7,10
Via I - 3,0%	1,054	0,00030	0,017	1,61
Via I - 1,5%	1,066	0,00030	0,017	1,60

Na etapa de compactação observou-se que as massas das pastilhas permaneceram praticamente constantes, quando compactamos pós preparados conforme Via I. Isto deveu-se à uniformidade no preenchimento da cavidade da matriz de compactação. Em termos dimensionais, observou-se menor variação em altura e diâmetro. Face às variações em altura, as variações em diâmetro foram desprezíveis.

VI.3. Densidade dos compactados

Considerando-se conjuntamente todas as afirmações acima, seria de se esperar que pastilhas preparadas Via I apresentassem menores variações na densidade à verde

face ao processo convencional. Isto foi verificado na prática, e pode ser visualizado pelo exame das Figuras 20, 21 e 22.

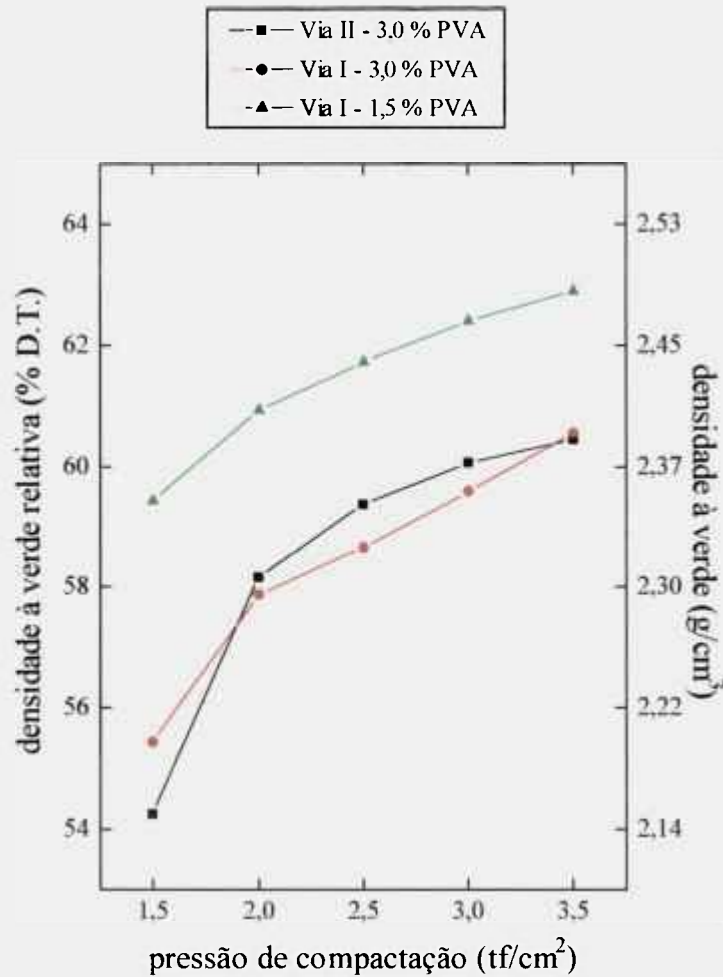


Figura 20 - Densidades à verde médias obtidas em função das pressões de compactação.

Como previsto, as pastilhas compactadas com maior quantidade de aglomerante apresentaram as menores densidades à verde, conforme Figura 20. Este, quando presente em maior quantidade, ocupa maior volume dentro das pastilhas diminuindo, portanto, a sua densidade.

Outro fato observado foi a tendência à estabilização dos valores de densidade à verde com o crescimento das pressões de compactação. Este fato foi verificado experimentalmente por meio da compactação de amostras dos pós em pressões de 5 e 6

tf/cm². Não foi observado um ganho nas densidades, o que leva a crer que o valor ótimo de pressão de compactação esteja próximo de 3,5 tf/cm². Este resultado foi semelhante ao obtido por CLÁUDIO et alii na compactação de pastilhas de alumina-carbeto de boro ¹²². Além disso, o fenômeno do “end-capping” foi freqüente nestas condições.

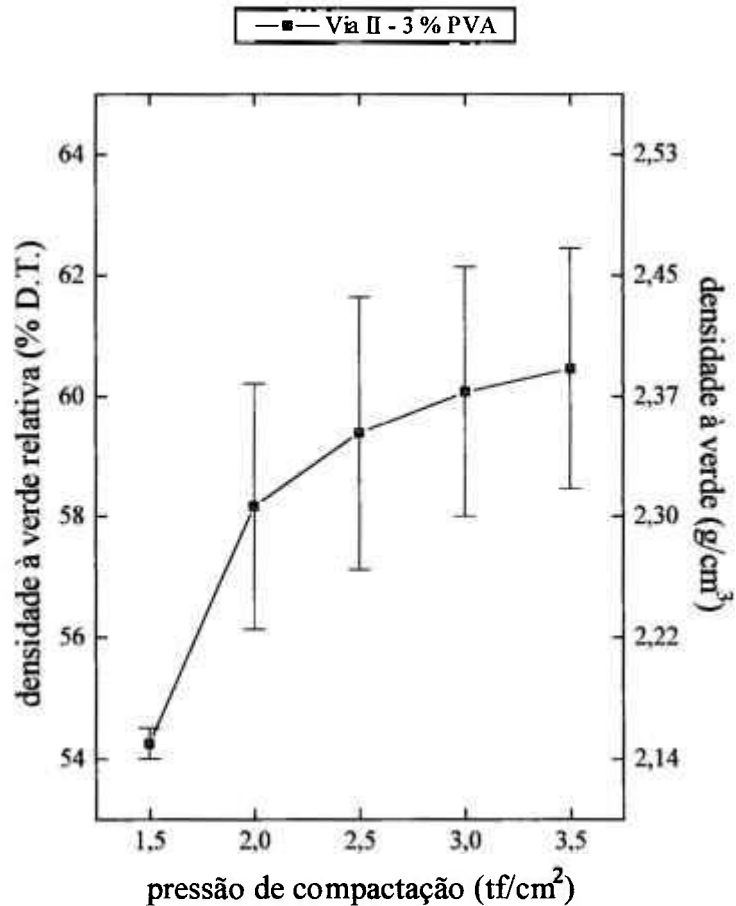


Figura 21 - Densidades à verde versus pressão de compactação, Via II.

Outros problemas apresentados nesta etapa do processo de fabricação foram a presença de trincas, e até mesmo a fragmentação violenta, após extração da peça, indicando a superação do limite de resistência do compactado cerâmico. Erros experimentais nas medidas de diâmetro, altura e massa podem ter sido introduzidas nos resultados finais, mas foram minimizados tomando-se o cuidado de utilizar os mesmos equipamentos e métodos para a condução das medidas. São válidas aqui as considerações feitas no capítulo anterior sobre as equações 14 e 15.

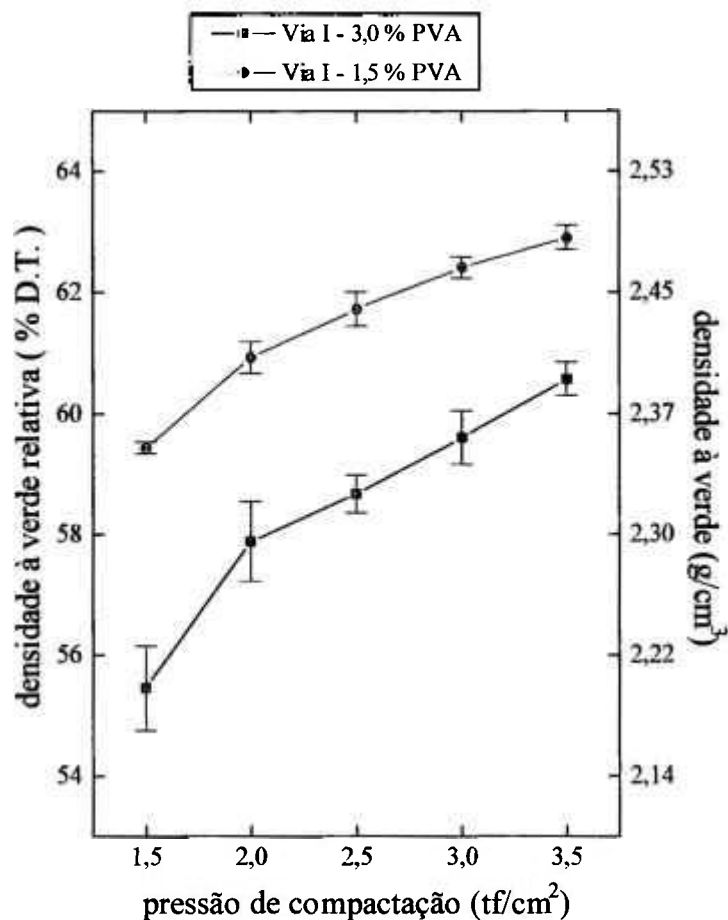


Figura 22 - Densidades à verde versus pressão de compactação, Via I.

As propriedades mais uniformes do pó da Via I possibilitaram a obtenção de menores desvios de densidade. É de se esperar, portanto, que as pastilhas sinterizadas preparadas por esta via apresentem também menor variação nas densidades sinterizadas. Optou-se portanto pela utilização deste conjunto de pastilhas nos estudos de sinterização. Estes resultados são importantes para a análise dos valores de densidade das pastilhas após sinterização, pois espera-se que pastilhas com maiores valores de densidade à verde apresentem maiores densidades sinterizadas, sendo portanto mais facilmente atingido o valor exigido pela especificação.

Comparando-se as Figuras 21 e 22, podemos observar que produtos com densidades mais uniformes foram obtidos conforme a Via I, para cada pressão de compacta-

ção utilizada. A influência deste resultado nas características dos produtos sinterizados será discutida no capítulo seguinte. Conforme será visto, face aos parâmetros tempo e temperatura de sinterização, a densidade à verde apresentou pouca influência.

Capítulo VIII

SINTERIZAÇÃO

O comportamento à sinterização das pastilhas compactadas será analisado com o auxílio das figuras seguintes. Será verificada primeiramente a influência das variáveis tempo, temperatura, densidade à verde ou pressão de compactação e porcentagem de aglomerante nos resultados de densidade das pastilhas sinterizadas. Estes resultados são fundamentais no estabelecimento das melhores condições de sinterização, compactação e pré-compactação das pastilhas de alumina-carbeto de boro.

VIII.1. Objetivos, Propriedades e Parâmetros Estudados

A utilização da etapa de sinterização foi julgada necessária para incrementar o valor de densidade das pastilhas compactadas, e fornecer às mesmas suas características geométricas finais desejadas.

Nesta etapa do processo de fabricação foram estudadas as propriedades densidade e retração dimensional das pastilhas, em função dos parâmetros tempo, temperatura (sinterização), densidade à verde ou pressão de compactação (compactação), e porcentagem de aglomerante (pré-compactação). Para tanto, sinterizou-se as pastilhas compactadas nas temperaturas de 1500, 1600 e 1700°C por tempos de 1, 2 e 3 horas, seguindo-se a determinação das densidades, valores médios e desvios para cada uma das condições. Construiu-se assim as curvas de densidade em função da temperatura e densidade à verde, estudando-se com isso a influência de cada uma das variáveis acima na densificação das pastilhas.

O objetivo do estudo dos parâmetros de sinterização foi a determinação das melhores condições de sinterização das pastilhas de alumina-carbeto de boro em função do tempo e temperatura, bem como das condições de compactação e pré-compactação.

VIII.2. Resultados de Sinterização das Pastilhas de Alumina-Carbeto de Boro

Observa-se nas Figuras de 23 a 34 a influência das densidades à verde ou pressões de compactação, temperatura, tempo e porcentagem de aglomerante, no comportamento da propriedade densidade das pastilhas sinterizadas. Para comparação direta da influência do teor de aglomerante adicionado na densidade, os gráficos foram colocados lado a lado. Em cada página, os tempos de sinterização são constantes.

Devemos aqui mencionar que os termos “densidade do sinterizado” e “densidade à verde” correspondem, respectivamente, à densidade do material sinterizado (a pastilha após sinterização) e à densidade de uma pastilha compactada. Os termos “densidade relativa” referem-se à densidade das pastilhas relativamente ao valor teórico. Este foi calculado com base na densidade de uma mistura de ambos os materiais, contendo 1,5 % em peso de carbeto de boro.

VIII.2.1. Densidade do sinterizado em função das densidades à verde (pressões de compactação) e teores de aglomerante adicionados

De maneira geral, observa-se ligeiro crescimento das densidades do sinterizado com o aumento da densidade à verde. O ganho médio de densidades, para os pós atomizados com 1,5 % de aglomerante (Via I-1,5%), foi de 2,0 % para uma variação de 3,1 % nas densidades à verde, e para os pós atomizados com 3 % de aglomerante (Via I-3,0 %) este foi de 3,03 % para uma variação de 5,05 %. Isto corresponde a uma taxa de variação média na densidade relativa do material sinterizado de 0,65% / % de variação na densidade à verde, para as pastilhas da Via I-1,5 %, e de 0,60% / %, para as pastilhas da Via II-3,0 %. Observa-se, portanto, que um maior teor de aglomerante prejudica a densificação das pastilhas na sinterização. Isto é corroborado pelo exame das Figuras 23 a 34.

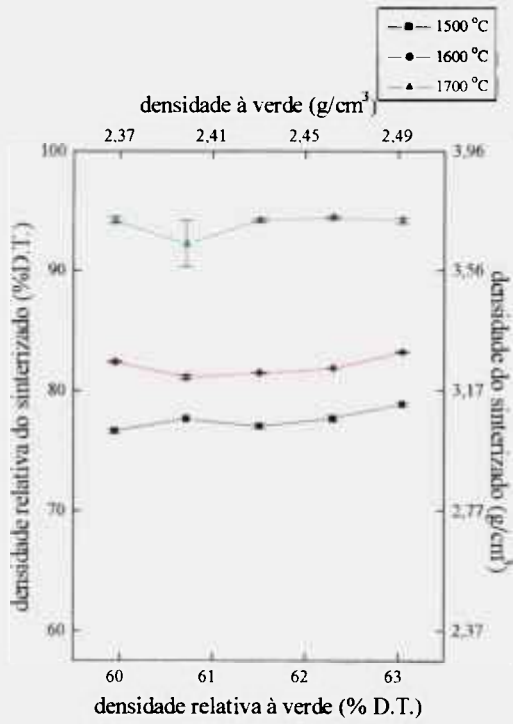


Figura 23 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (1,5 % PVA, 1 hora)

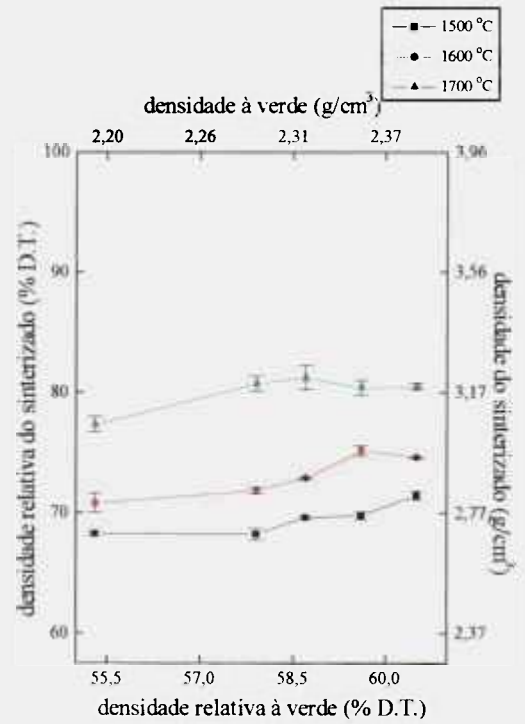


Figura 24 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (3% PVA, 1 hora).

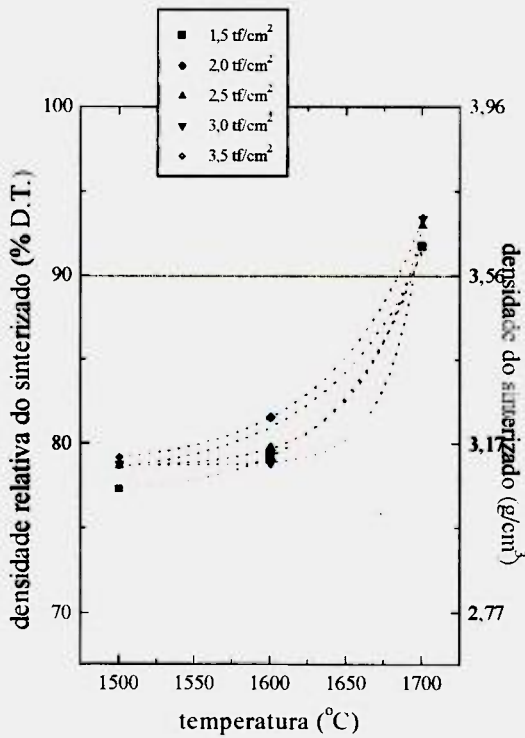


Figura 25 - Densidade do sinterizado x temperatura (1,5 % PVA, 1 hora).

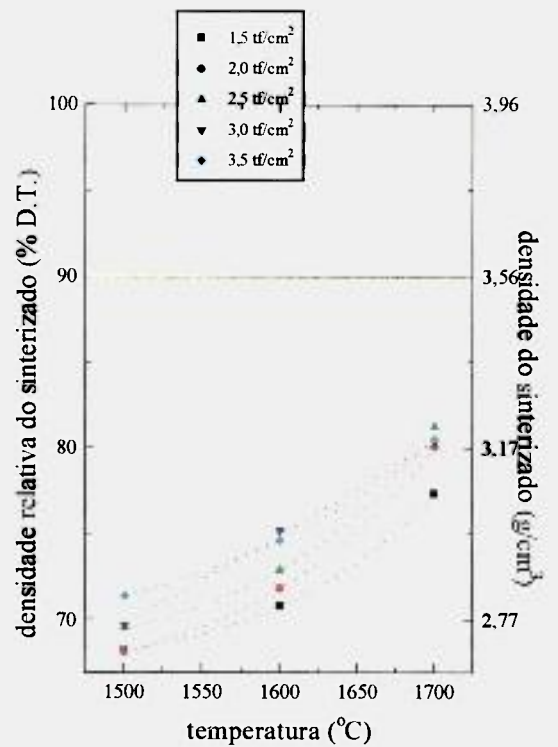


Figura 26 - Densidade do sinterizado x temperatura (3 % PVA, 1 hora).

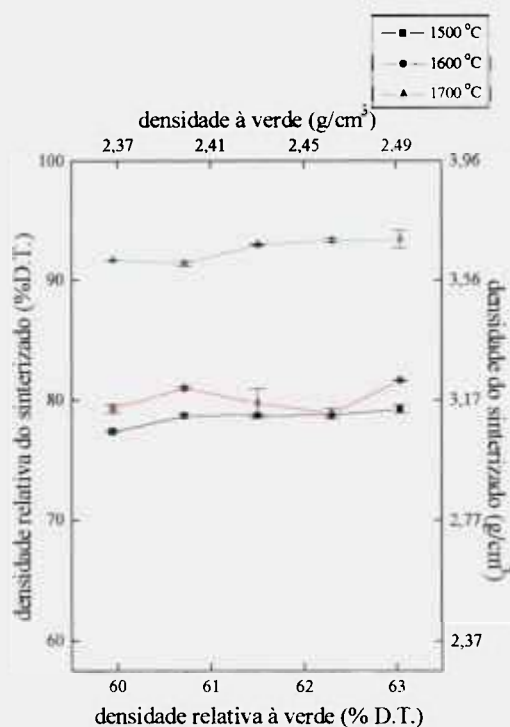


Figura 27 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (1,5 % PVA, 2 horas).

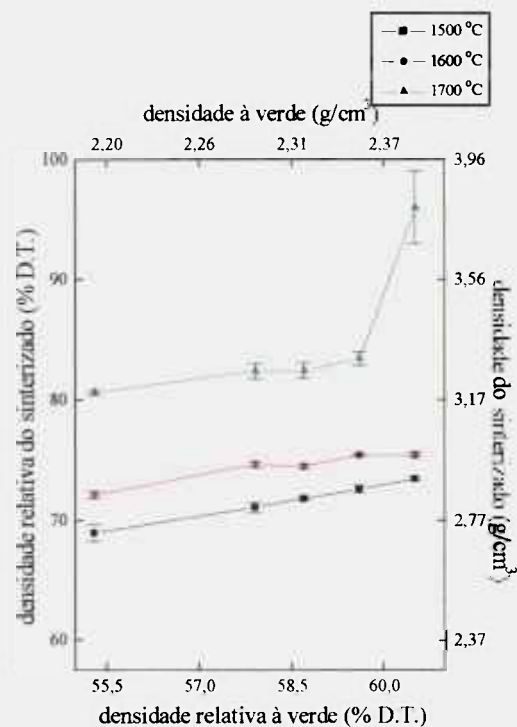


Figura 28 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (3 % PVA, 2 horas).

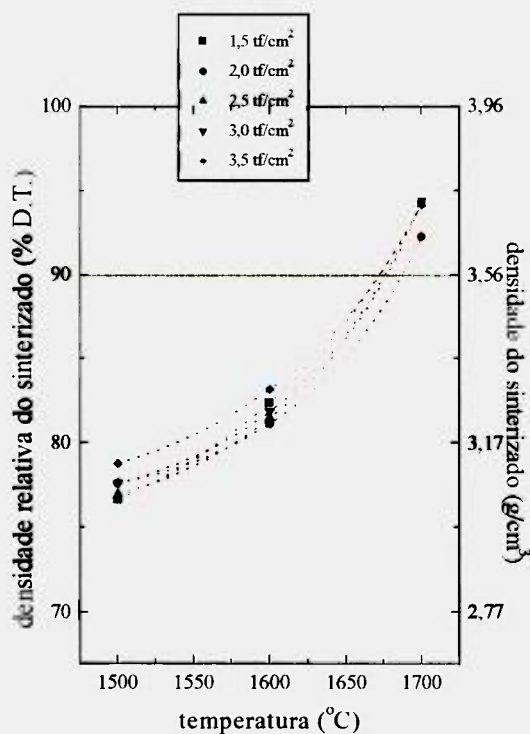


Figura 29 - Densidade do sinterizado x temperatura (1,5 % PVA, 2 horas).

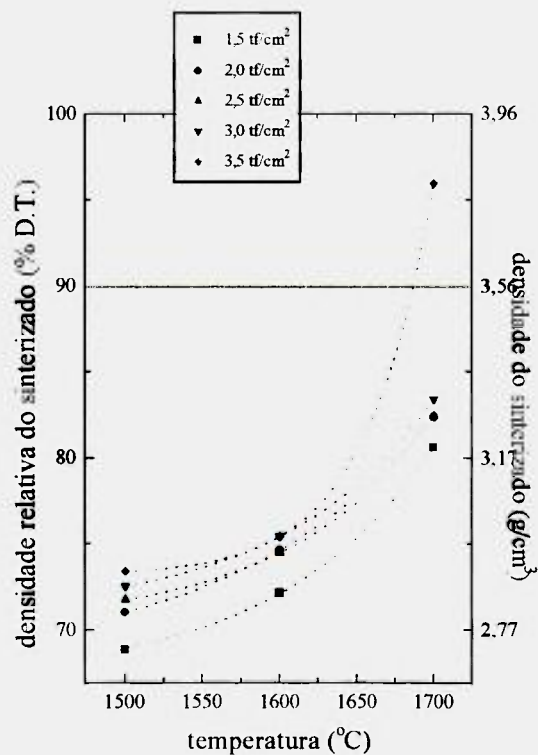


Figura 30 - Densidade do sinterizado x temperatura (3 % PVA, 2 horas).

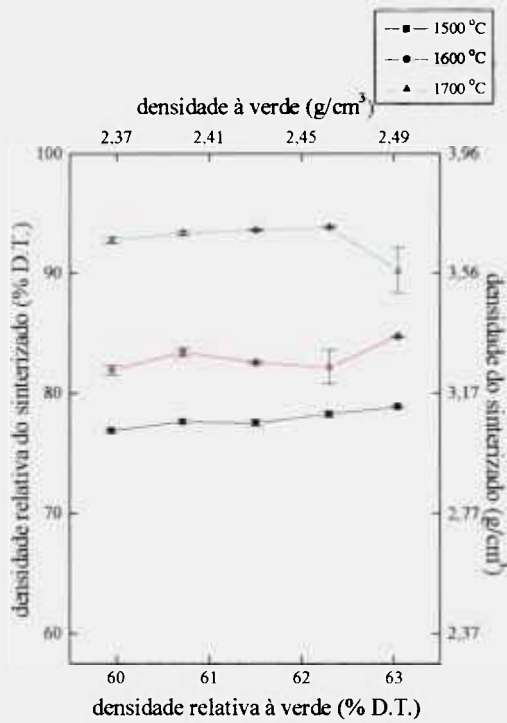


Figura 31 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (1,5 % PVA, 3 horas).

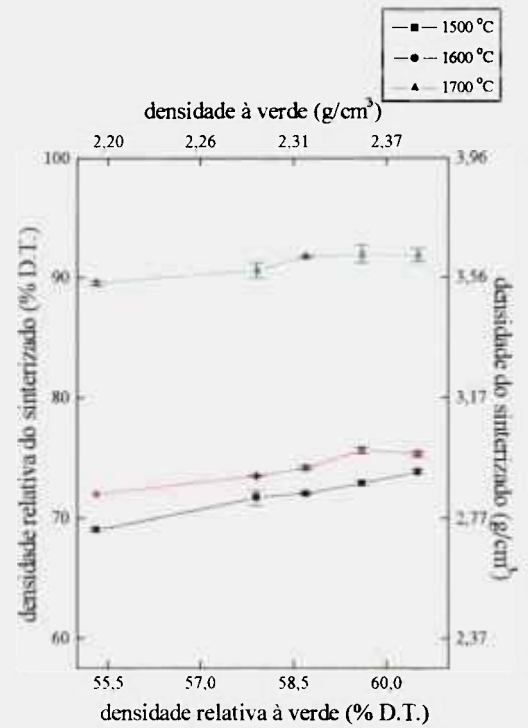


Figura 32 - Densidade do sinterizado x densidade à verde (3 % PVA, 3 horas).

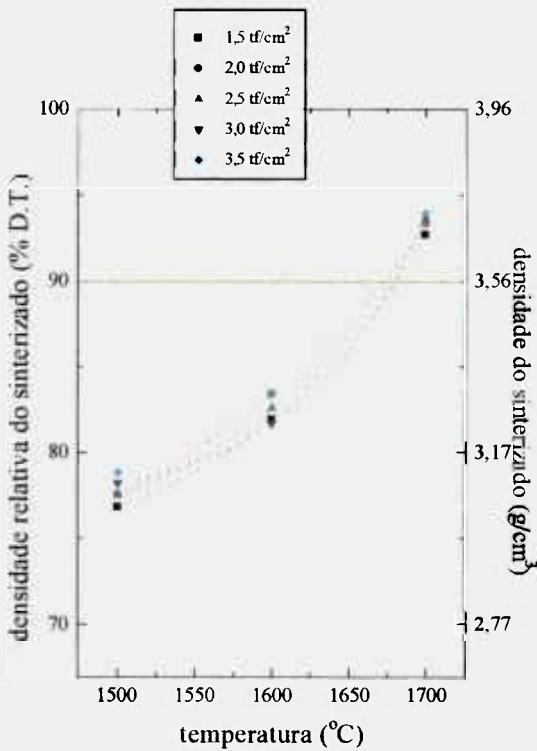


Figura 33 - Densidade do sinterizado x temperatura (1,5 % PVA, 3 horas).

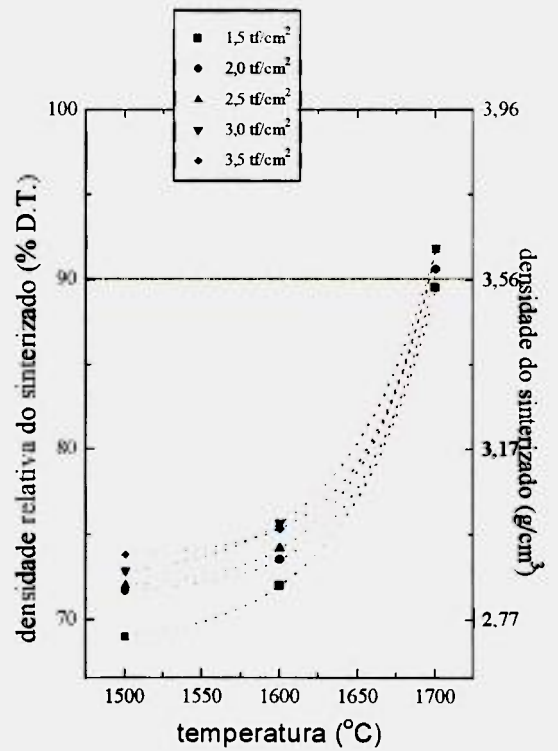


Figura 34 - Densidade do sinterizado x temperatura (3 % PVA, 3 horas).

Pode ser inferido que os menores valores de densidade relativa obtidas para os pós das Figuras 24, 26, 28, 30, 32 e 34 sejam devidos ao maior teor de aglomerante utilizado na etapa de preparo dos pós. Seu aquecimento e degradação térmica à espécies gasosas, pode favorecer a formação de poros adicionais no interior das pastilhas, e com isso a densificação na sinterização pode ter sido prejudicada ^{49, 123}. Espera-se, portanto, que estes ocorram em número maior quanto maior for a quantidade utilizada do aglomerante. Um estudo pode ser conduzido para determinar qual a quantidade conveniente deste material a ser utilizada na preparação dos pós e que minimize este efeito. No presente trabalho a adição de 1,5 % de aglomerante à carga permitiu a obtenção de densidades próximas ou superiores a 90% da teórica mais facilmente.

A condição assinalada nas Figura 28 e 30 (temperatura de sinterização de 1700°C, tempo de 2 horas, densidade à verde aproximada de 60% D.T.) corresponde a um desvio do padrão de comportamento apresentado pelas pastilhas. Isto pode ser confirmado pelas figuras da página seguinte, que obedecem ao mesmo padrão apresentado pelos gráficos das Figuras 23 a 27. Sendo, portanto, um ponto impróprio, será desconsiderado nas discussões que se seguem.

VIII.2.2. Densidade do sinterizado em função do tempo e da temperatura.

Conforme exame das Figuras 23 a 34, nota-se que para os tempos envolvidos e temperaturas consideradas, a densificação das pastilhas possui forte dependência com a temperatura (exponencial) e pequena com o tempo. Infere-se também que a temperatura na qual seja possível a obtenção do valor exato de 90% da densidade teórica encontre-se entre 1600°C e 1700°C.

Com relação aos parâmetros estudados no item anterior, observa-se que, para uma mesma ordem de grandeza nas variações de pressão de compactação e temperatura (200 MPa e 200°C, respectivamente), estas produziram variações na densidade do sinterizado aproximadamente de 0,57 g/cm³, valor este aproximadamente 7 vezes maiores que o produzido pela mesma variação no outro parâmetro, um valor médio de 0,08 g/cm³.

As Figuras 35 e 36 permitem uma avaliação simultânea de ambos os parâmetros, para as dadas porcentagens de aglomerante e pressões de compactação, tomando como exemplo as densidades das pastilhas sinterizadas a partir de compactação a $3,5 \text{ tf/cm}^2$. Resultados semelhantes são obtidos nas outras condições, dada a pequena influência deste parâmetro na densidade das pastilhas, conforme discutido no item anterior.

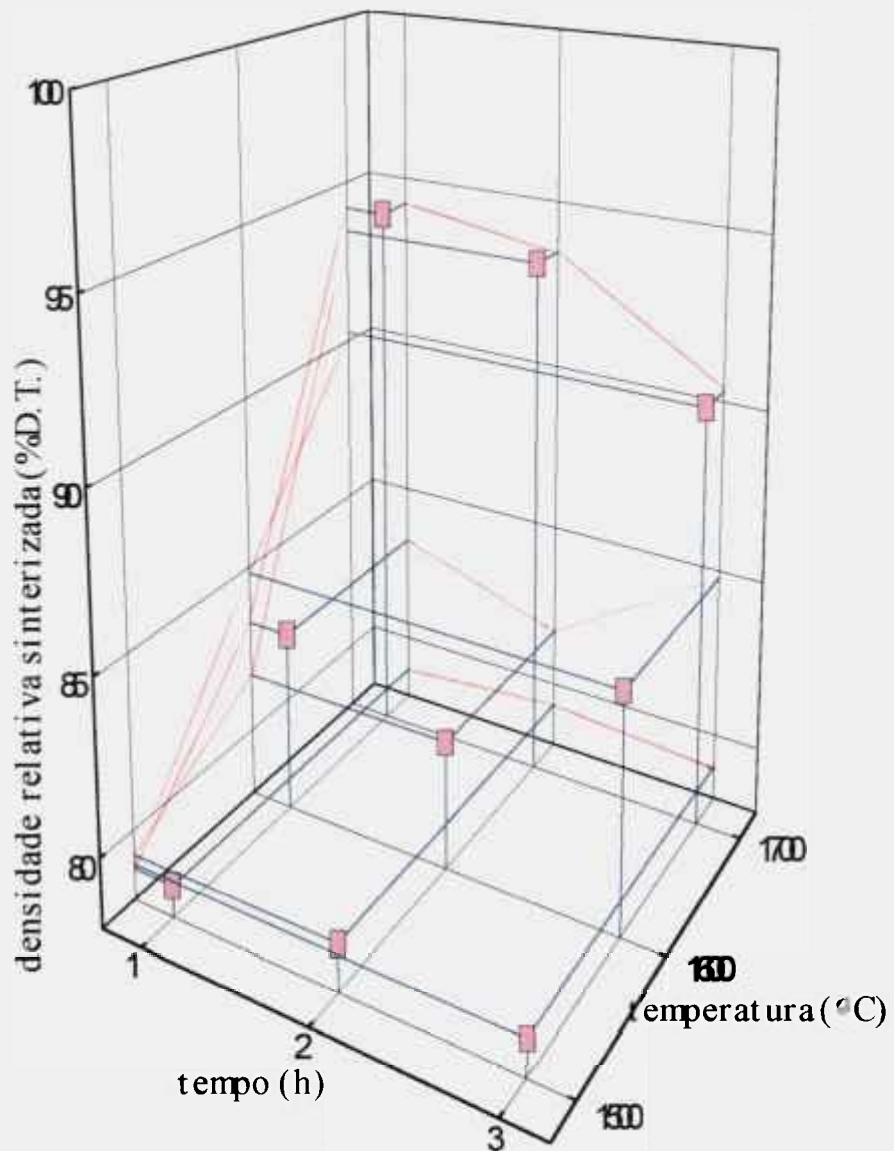


Figura 35 - Densidade sinterizada em função do tempo e da temperatura ($3,5 \text{ tf/cm}^2$, 1,5 % PVA).

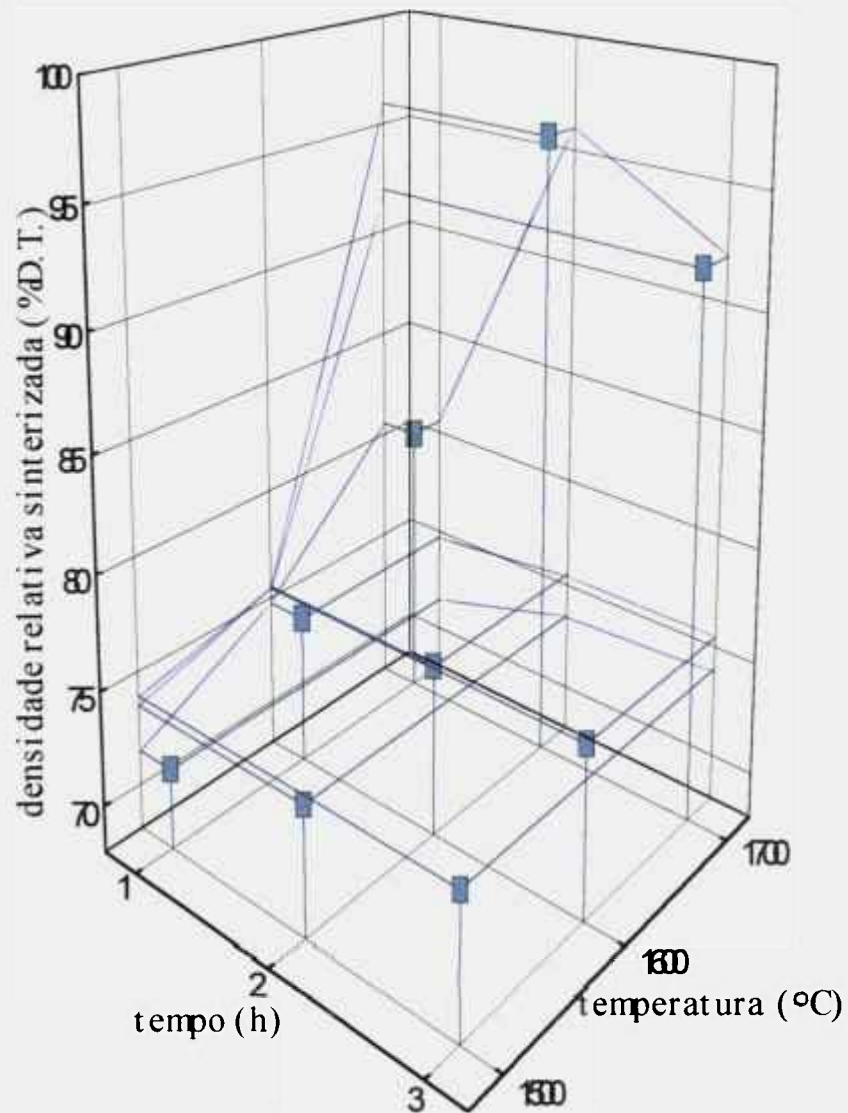


Figura 36 - Densidade sinterizada em função do tempo e da temperatura ($3,5 \text{ tf/cm}^2$, 3%PVA).

Conforme pode ser observado pelas projeções das curvas nos planos definidos pela densidade sinterizada relativa x tempo e densidade sinterizada relativa x temperatura, a variável tempo não apresenta influência tão marcante na sinterização das pastilhas quanto a variável temperatura. Ou seja, para uma variação no tempo de 2 horas, a variação na densidade foi em média de 2 %, enquanto que uma variação na temperatura de 200°C provocou variações da ordem de 15%. A não obediência a esta regra só se faz presente no caso das pastilhas sinterizadas a 3% de PVA, provavelmente devido a sua maior porosida-

de, conforme exame das Figuras 23 a 34 e 36. O incremento nas densidades e a pouca influência da variável tempo foi também verificado por RADFORD ¹²³.

Dois testes foram realizados para a verificação da proximidade do valor real de temperatura e do tempo de sinterização equivalentes à 90% da densidade teórica, por sinterização de pastilhas à 1650°C por 1 hora e 1700°C por 0,5 hora. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 15 e 16, para a pressão de compactação de 3,5 tf/cm², através da qual pudemos obter maiores densidades sinterizadas. Para fins de especificação, entretanto, observa-se que o valor de densidade foi superado mesmo na pressão mínima utilizada de 1,5 tf/cm², quando utilizamos pós atomizados a 1,5% PVA. Entretanto, problemas de flutuação da carga de compactação são mais freqüentes quando do uso de baixos valores, podendo levar a produtos com características não uniformes.

Tabela 15 - Resultados de densidade sinterizada para as condições de teste 1.

Teor de PVA (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade (% D.T.)
1,5	1650	1	84,04
3,0	1650	1	77,68

Verifica-se que o valor de densidade permanece ainda distante do valor especificado, mesmo com aumento de 50°C na temperatura, indicando que a provável temperatura se encontre mais próxima a 1700°C. O resultado do teste número 2 é dado na tabela abaixo, onde verificou-se que praticamente o mesmo valor de densidade foi obtido, comparativamente às densidades das pastilhas sinterizadas à 1700°C por 1 hora, corroborando a pequena influência da variável tempo. A 1650°C o valor de densidade permaneceu ainda abaixo do desejado.

Conforme será discutido no capítulo IX., as possíveis interações químicas entre os materiais das pastilhas devem ser levadas também em consideração. A escolha de temperatura e tempo para a sinterização das pastilhas deve ser acompanhada da análise das propriedades químicas de seus materiais constituintes nas condições escolhidas.

Tabela 16 - Resultado de densidade sinterizada para as condições de teste 2.

Teor de PVA (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade (%D.T.)
1,5	1700	0,5	92,94
3,0	1700	0,5	86,65

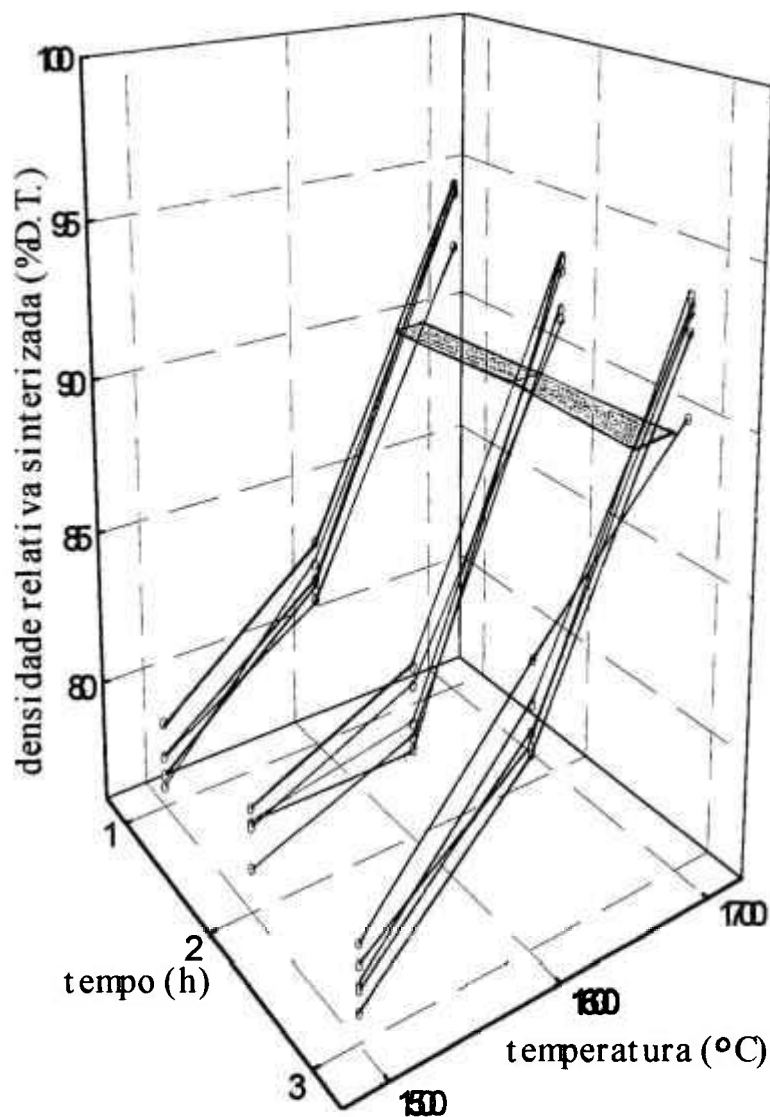


Figura 37 - Densidade do sinterizado x tempo x temperatura, $p = 1,5$ a $3,5$ tf/cm^2 , atomização 1,5% PVA.

Pela construção dos gráficos de densidade sinterizada versus temperatura e tempo de sinterização para todas as densidades à verde utilizadas (Figura 37) podemos determinar qual o conjunto de condições que permite a obtenção do valor especificado de densidade. Por meio deste, pode ser analisado, em um mesmo gráfico, o comportamento da propriedade densidade face a todas as condições de sinterização e compactação utilizadas, dada uma condição de pré-compactação previamente escolhida. No nosso caso, pelas considerações do item VIII.2.1., 1,5 % de aglomerante na atomização produziu melhores resultados. Sugere-se aqui um roteiro para tanto:

- chamemos de X a variável tempo, Y a variável temperatura e Z a variável densidade do sinterizada;
- tracemos as curvas de $Z = f(X, Y)$, conforme Figura 37;
- por $Z = 90$ tracemos um plano paralelo ao plano XY, conforme esquematizado na Figura 37. A intersecção deste plano com as curvas traçadas determina uma região onde, para as densidades à verde aqui utilizadas, é possível a obtenção dos valores de densidade conforme a especificação.

VIII.2.3. Retração Dimensional (linear)

A determinação das dimensões de uma cavidade de enchimento para compactação dos pós pode ser feita por meio da análise de retração dimensional das pastilhas. Adotando como condições de sinterização no processo de fabricação das pastilhas de alumina-carbeto de boro 3,5 tf/cm² como pressão de compactação, tempo de sinterização de 1 hora e temperatura de 1700°C, os dados de retração em altura e diâmetro podem ser obtidos com base nos valores das dimensões das pastilhas à verde e sinterizadas. A Tabela 17 fornece os valores médios de retração obtidos.

Admitindo linearidade no comportamento da retração dimensional chegamos ao valor do diâmetro médio da matriz de compactação \emptyset através da expressão:

$$\phi = \frac{\phi_{\text{especificação}}}{1 - \frac{\phi}{100}}$$

ou seja, sendo $\phi_{\text{especificação}}$ igual a 8,3 mm (valor médio), o diâmetro médio da matriz de compactação calculado segundo expressão acima será igual a 9,58 mm. O valor de tolerância dimensional exigido pela especificação não foi possível de ser atingido. Com relação a altura de enchimento, podemos nos reportar ao valor médio de densidade solta do pó, lembrando que seu valor para os pós atomizados com 1,5% PVA foi de 1,066 g/cm³, e utilizando de expressão semelhante a anterior para cálculo da altura, chegaremos a um valor de altura de pastilha compactada igual a 10,38 mm. Sabendo que, para uma dada altura de enchimento, os valores de altura média obtidas foram iguais à 11,297, significando uma redução percentual σ de 56,6%, a altura de enchimento ideal pode ser determinada pela expressão:

$$h = 10,38 / \sigma ,$$

donde se obtém o valor de 18,33 mm.

Tabela 17 - Valores médios de retração para a condição escolhida (3,5 tf/cm², 1,5% PVA, 1700°C, 1 h).

Densidade relativa à verde (% D.T.)	Densidade sinterizada (% D.T.)	Retração em diâmetro ϕ (%)	Retração em altura H (%)
62,62±0,09	94,48±0,21	13,35±0,15	13,26±0,03

Encerra-se assim o estudo dos parâmetros de sinterização, onde as melhores condições para a obtenção do valor de densidade teórica foram determinadas. Entretanto, como foi observada a possibilidade de interação entre os materiais das pastilhas, pode surgir daí uma limitação no uso de todas as condições de processo até aqui determinadas pelo plano da Figura 37. Este fenômeno será objeto de estudo do capítulo seguinte.

Capítulo IX

FENÔMENOS FÍSICO-QUÍMICOS NA SINTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO

IX.1. Objetivos, Propriedades e Parâmetros Estudados

Para o estudo dos fenômenos de perda de massa e alteração na composição química das pastilhas, procurou-se nesta parte do trabalho determinar a correlação existente entre estes e algumas das propriedades químicas dos materiais alumina e carbeto de boro. Para tanto, procedeu-se ao exame das pastilhas por microscopia óptica, determinando a condição na qual houve alteração nos padrões microestruturais. A seguir, analisou-se por difratometria de raios-X a presença ou não de novas fases no sistema. Concomitantemente, determinou-se as diferenças de massa das pastilhas antes e após a sinterização, correlacionando-as com os resultados anteriores.

Este estudo tem como principais objetivos a verificação das condições limites de sinterização, nas quais a integridade física e química das pastilhas ainda pode ser mantida. Procura-se determinar também quais os mecanismos de perda de massa das, bem como a natureza dos possíveis produtos de reação.

IX.2. Reações e Perda de Massa nas Pastilhas Sinterizadas

Um outro fato merecedor de atenção quando da sinterização das pastilhas de alumina-carbeto de boro, nas condições aqui utilizadas, é a sua perda de massa, pronunciada em temperaturas acima de 1600°C, observadas nas figuras 39 e 40. Conforme exame

das micrografias das figuras 38A, B, C, D, E, F, observa-se a ausência das estruturas identificadas pela semelhança morfológica com a Figura 12 como sendo pertencentes ao carbeto de boro, nas pastilhas sinterizadas a partir da temperatura de 1700°C e tempo de 2 horas. Pode-se concluir, a partir destas observações, que condições extremas de sinterização favorecem a alteração da composição química do sistema, fato este que retira as pastilhas das exigências da especificação quanto à composição.

Ainda pelo exame das Figuras 39 e 40 e tendo-se em mente as micrografias da Figura 38A, B, C, D, E e F, observa-se que as perdas de massa que ocorrem quando da sinterização nas condições extremas aqui utilizada são sempre maiores que a quantidade de carbeto utilizadas nas pastilhas. Isto sugere que, além do carbeto, a alumina ou outro material presente como impureza ou produto de reação sejam também consumidos. Algumas hipóteses para explicação da perda de carbeto de boro e perda total de massa das pastilhas podem ser sugeridas. Os fatores que podem contribuir para tanto serão discutidos nos itens seguintes.

IX.2.1. Perda de massa devida à degradação do álcool polivinílico

Pelas Figuras 39 e 40, a perda de massa das pastilhas para diferentes temperaturas e tempos utilizados indica que, até 1600°C, esta corresponda a decomposição térmica do aglomerante e, acima deste, outros constituintes estão sendo eliminados, tais como boro (óxido de boro como boro livre) ou produtos de reação entre alumina e carbeto de boro. Salienta-se aqui que a decomposição térmica do PVA ocorre a partir de 200°C¹²⁴. Admitindo que todo o PVA tenha sido decomposto em seus elementos constituintes C, O e H (carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente), e admitindo que H₂ e O₂ tenham sido eliminados como espécies gasosas, o resíduo de carbono sólido na pastilha seria igual à sua porcentagem em peso na molécula de PVA, multiplicada pela porcentagem deste na pastilha. Para a concentração de 1,5 % em peso teríamos 0,84 % de C e portanto uma perda máxima de material de 0,66% (1,5% - 0,84%), relativa ao H₂ e O₂. No caso das pastilhas com 3% de aglomerante, este valor seria de 1,33%. Observa-se, entretanto, que as perdas a 1500 °C e 1600°C são inferiores à 2%, indicando a ocorrência de outros mecanismos.

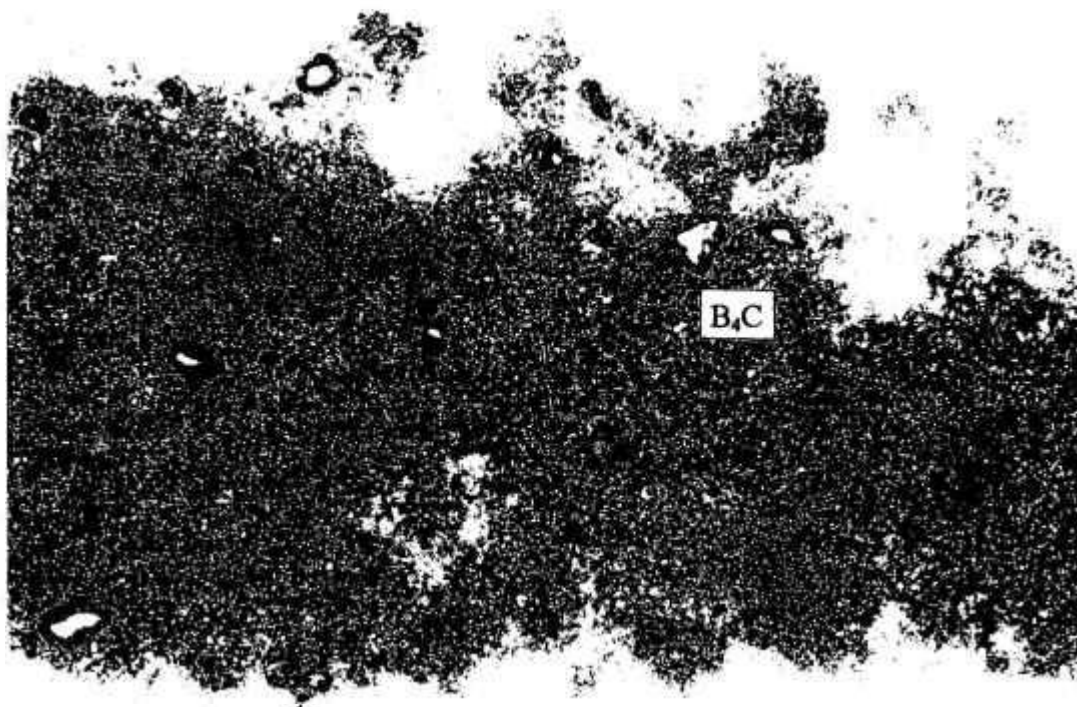


Figura 38A - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1500°C, 1 hora, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X).

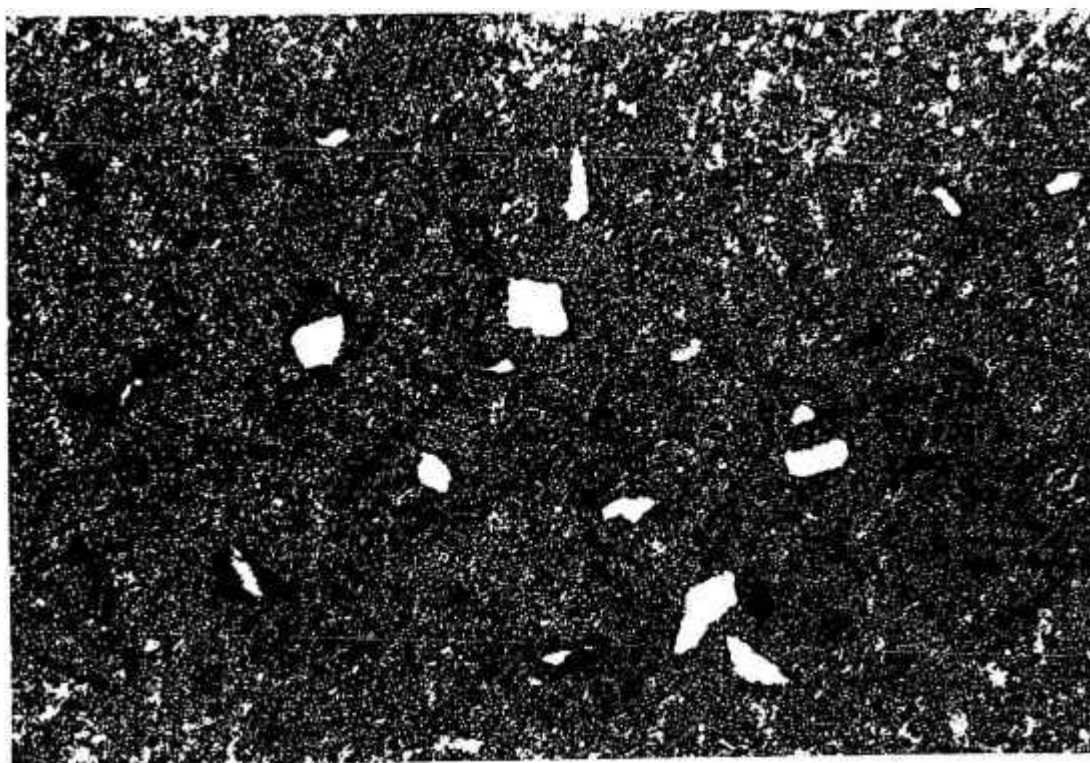


Figura 38B - Micrografias da superfície de pastilha sinterizada, 1500°C, 2 horas, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X).

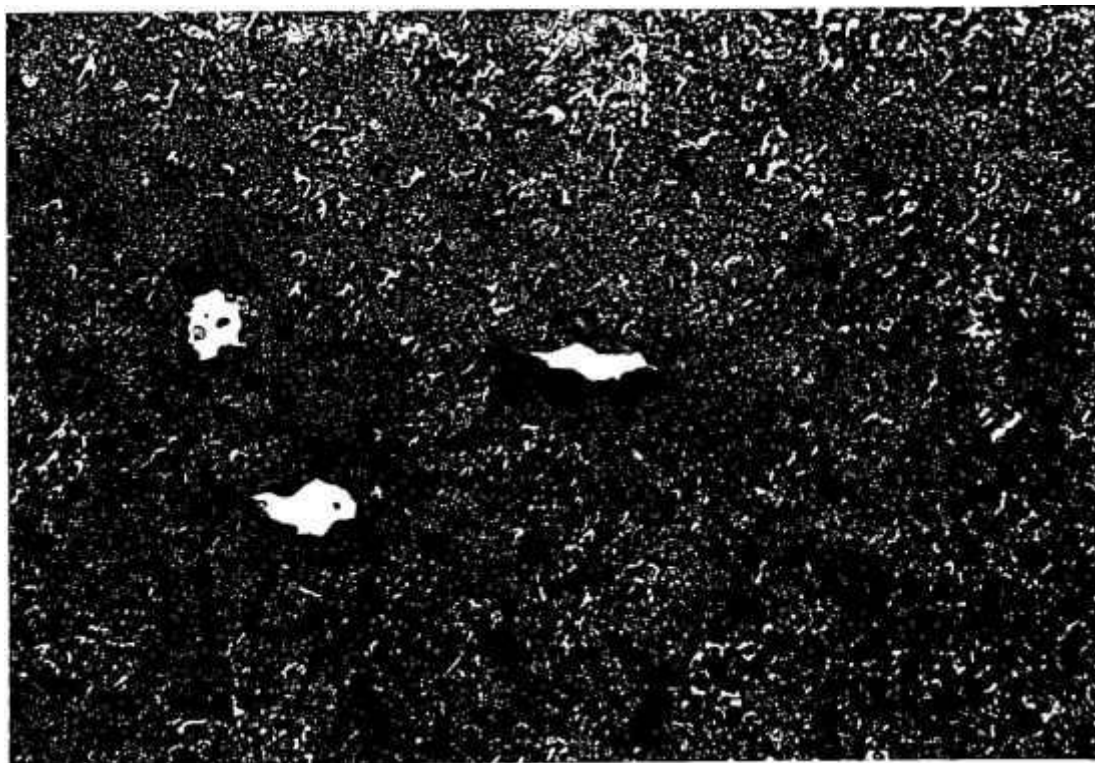


Figura 38C - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1600°C, 1 hora, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X).

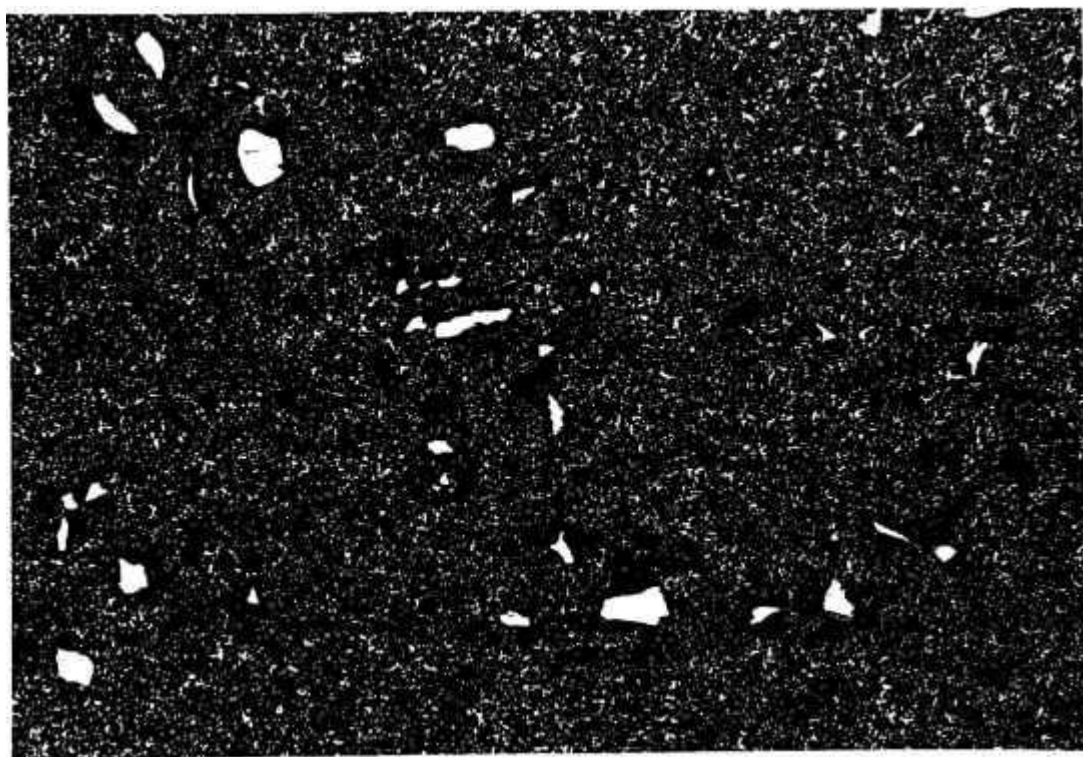


Figura 38D - Micrografias da superfície de pastilha sinterizada, 1600°C, 3 horas, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X).

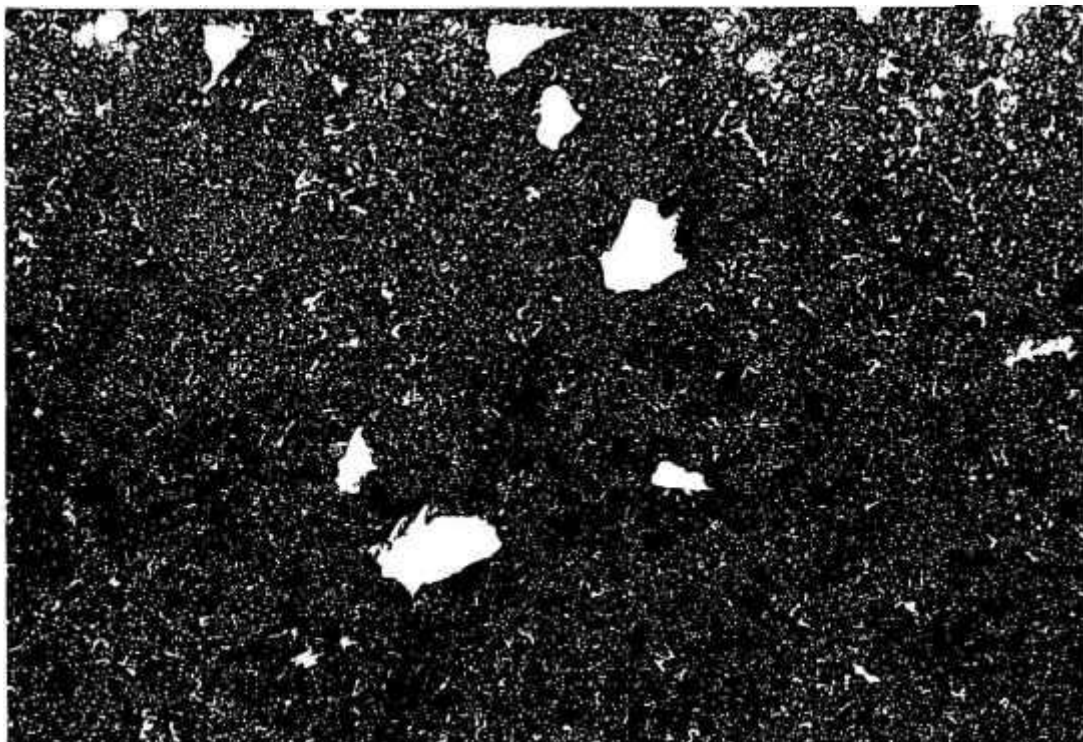


Figura 38E - Micrografia da superfície de pastilha sinterizada, 1700°C, 1 hora, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X).

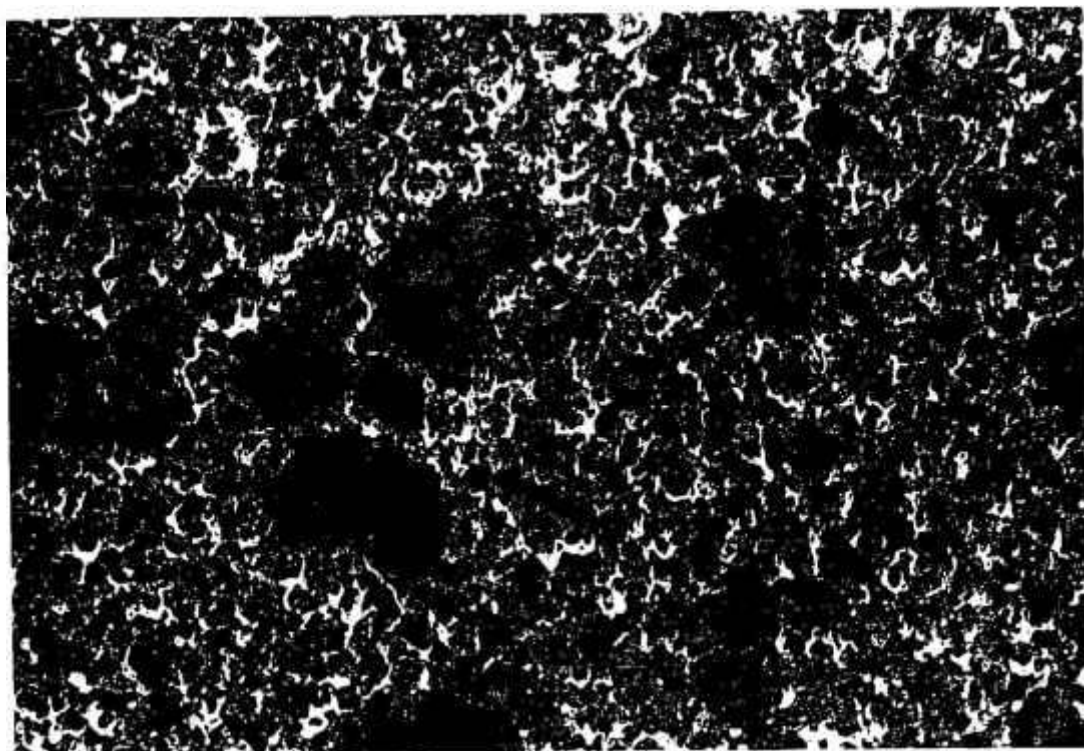


Figura 38F - Micrografias das superfícies das pastilhas sinterizadas, 1700°C, 2 horas, microscópio óptico com analisador de imagens LECO (270X).

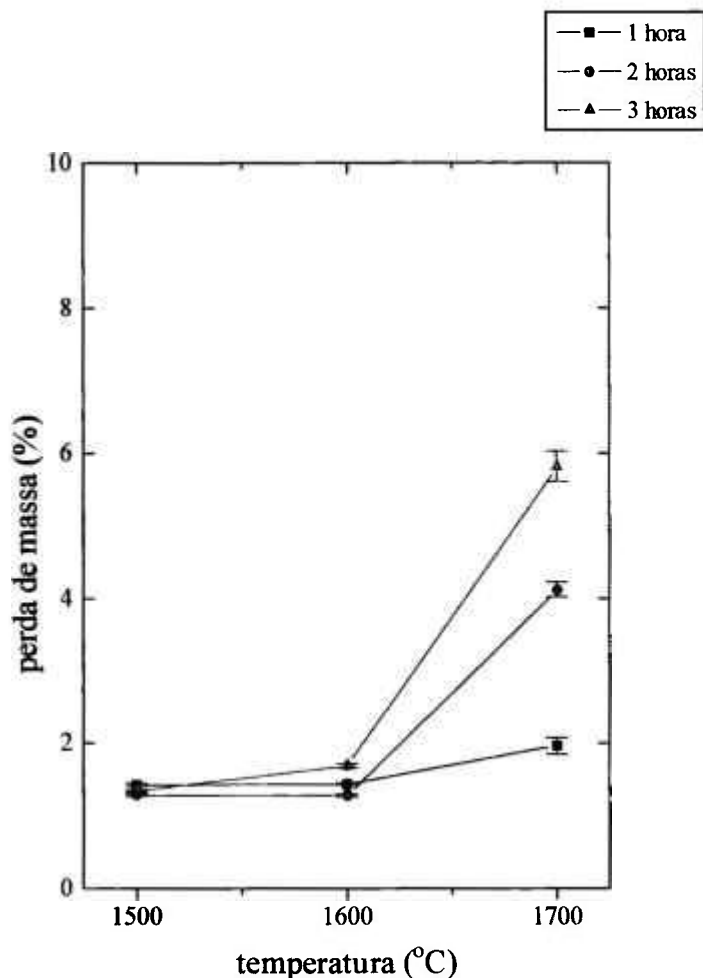


Figura 39 - Perdas de massa média verificadas em pastilhas sinterizadas, atomização 1,5 % PVA.

IX.2.2. Análise por difração de raios-X

A análise preliminar dos itens anteriores indica alguns dos possíveis caminhos para transformações químicas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$. A verificação dos resultados de difração de raios-X das pastilhas sinterizadas destes materiais podem esclarecer quais dos fenômenos acima citados é predominante.

A pastilha analisada foi sinterizada à 1700°C por 2 horas. Esta foi a condição escolhida pois, pelo exame em microscópio óptico, as estruturas previamente relaciona-

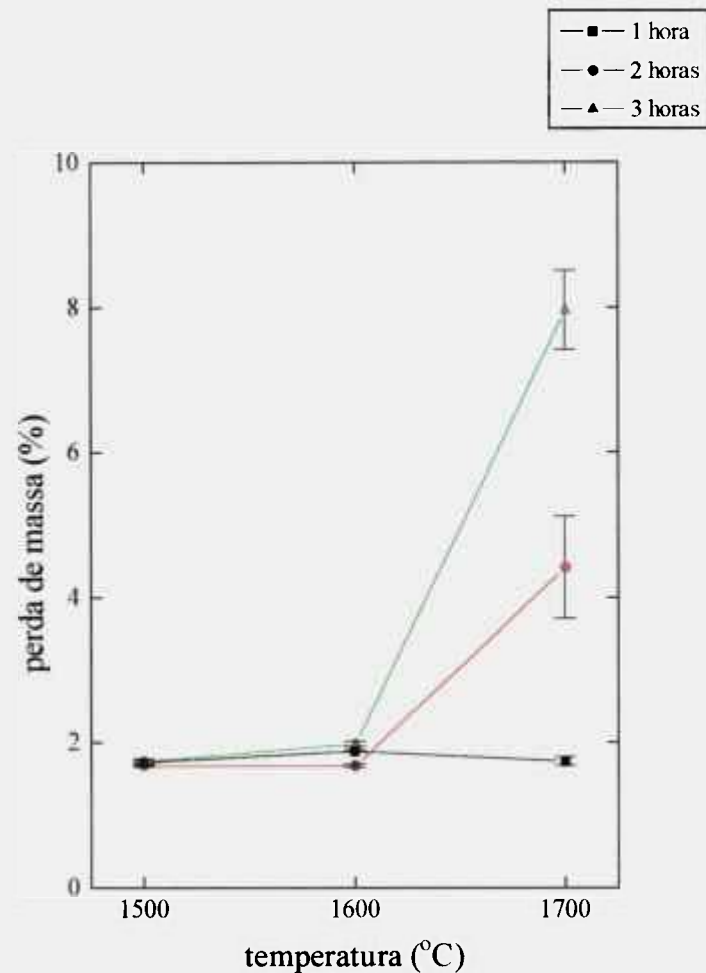


Figura 40 - Perda de massa média verificadas em pastilhas sinterizadas, pós atomizados à 3 % de PVA.

das ao carbeto de boro não são mais visíveis a partir daí (Fig. 38F), indicando a ocorrência de alguma transformação.

O exame dos picos de difração identificados na Figura 41 com as letras A, B, C, D e E e a sua comparação com as fichas de vários materiais identificados dos sistemas Al-B, Al-C, Al-B-C, Al-B-O, Al-C-O nos indica a presença dos seguintes materiais:

A : α - Al_2O_3 , presente em maior quantidade;

B: B_4C , outro constituinte presente em bem menor quantidade que a alumina;

C: C grafite, oriundo do cadinho ou da degradação térmica do PVA;

D: Al_2OC , o oxi-carbeto de alumínio, provavelmente produto da reação da alumina com o carbono grafite, e;

E: $Al_8B_4C_7$, produto da reação do carbeto de boro com a alumina.

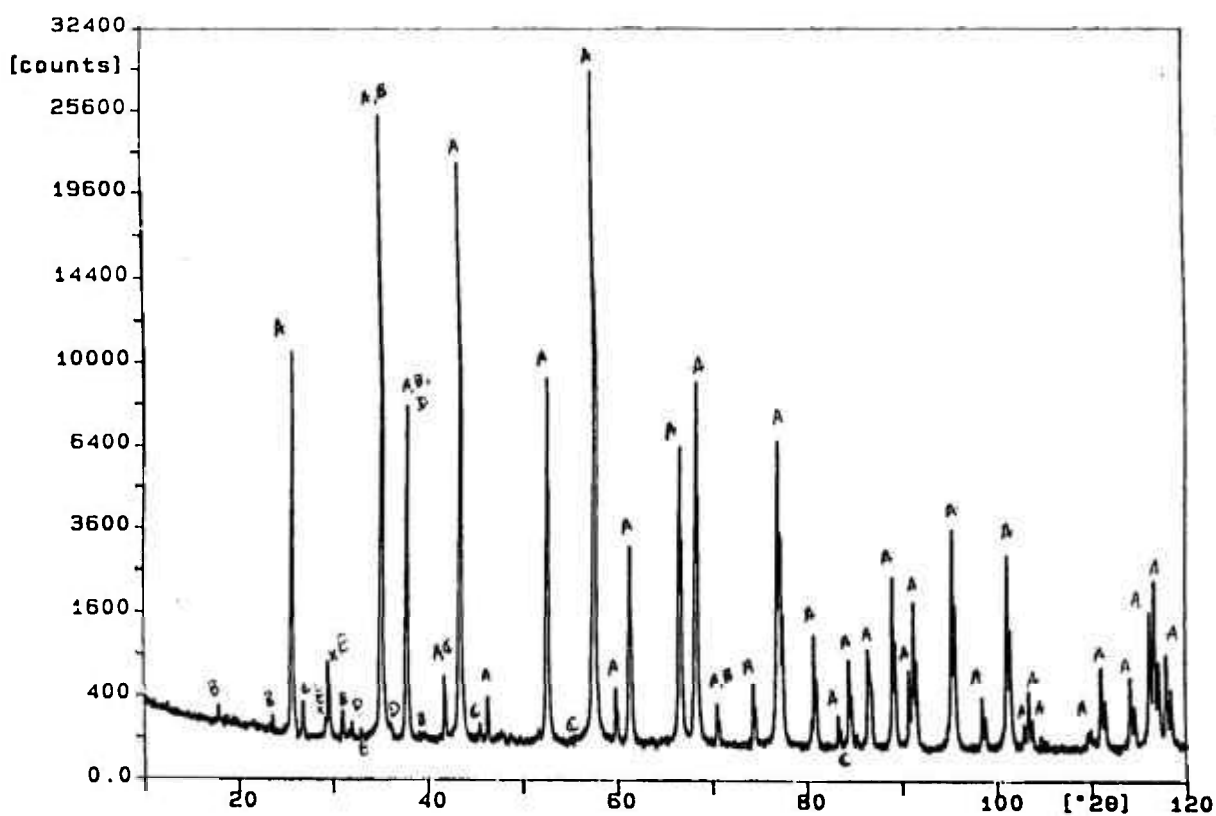
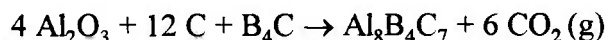


Figura 41 - Difratograma de pastilha sinterizada por 2 horas à 1700°C.

Os materiais D e E são oriundos de reações que envolvem a formação de espécies gasosas, o que poderia explicar a perda de massa das pastilhas. Segundo HALVERSON ⁹⁵, a formação do material E é possível na temperatura de 1400°C, no siste-

ma Al-B-C. Conforme dados deste mesmo autor, é possível, ainda, a presença em menor escala do composto $AlB_{12}C_2$, mas este não foi detectado pela análise.

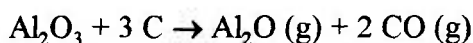
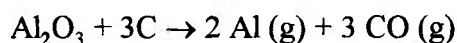
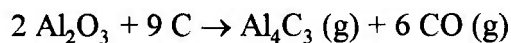
Sugere-se, portanto, que os mecanismos de perda de massa das pastilhas se devam principalmente às seguintes reações:



que explicaria a perda do carbeto de boro,



que explicaria a formação do Al_2OC detectado, e



que poderiam estar relacionadas à perda de alumina do material. Alguma destas reações provavelmente ocorre, pois o total de massa perdida é maior que a massa média de carbeto nas pastilhas. Observa-se que em todas elas há a formação de espécies gasosas e a participação da alumina. O carbono presente no primeiro membro da equação pode ser oriundo do cadinho e/ou do próprio PVA, após sua degradação.

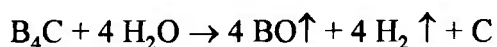
Estes mecanismos foram propostos com base na análise de trabalhos de diversos autores, que trataram do estudo das possíveis reações entre materiais dos sistemas contendo alumínio, carbono, oxigênio e boro. Reações envolvendo alumina e carbono, alumínio e carbeto de boro, e mais especificamente alumina e carbeto de boro, na presença ou

não de outros materiais serão, dentre outras, resumidamente descritas no item seguinte. Reforçam-se, assim, os argumentos acima expostos.

IX.2.3. Perda de massa devida à reação no sistema Al-B-C-O

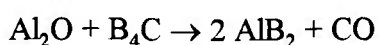
Maior atenção será dada neste item aos sistemas binário B-Al e ternários Al-B-C e Al-B-O, para exame das possíveis interações químicas existentes entre os materiais das pastilhas.

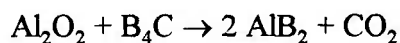
Conforme o trabalho de RADFORD ¹²³, perdas de massa nas pastilhas sinterizadas de alumina-carbeto de boro são verificadas em todas as temperaturas de sinterização, mesmo em atmosferas não reativas. Este ainda relaciona possíveis reações que possam contribuir para a ocorrência destes fenômenos, sendo uma delas, relacionada especificamente à perda de carbeto de boro:



que pode ocorrer em presença de umidade suficiente armazenada na pastilha, em poros fechados e próximas a partículas do carbeto, não eliminada durante a purga do sistema ou na sinterização. Do exame da tabela II de seu trabalho, sugere-se que a reação comece a ocorrer em temperaturas próximas de 1700°C, não contribuindo portanto às perdas de massa relativas às temperaturas de 1500°C e 1600°C. O óxido de boro BO, sendo volátil nesta temperatura, seria eliminado do sistema. Entretanto, dada a baixa capacidade de absorção de umidade de pastilhas de alumina-carbeto de boro sinterizadas à 90% da densidade teórica, conforme discutido pelo mesmo autor em outro trabalho ¹²⁵, considera-se a ocorrência deste mecanismo pouco provável. Esta densidade corresponde à densidade num valor próximo da temperatura de 1700°C, para a maioria dos casos aqui analisados.

As outras duas reações, que envolvem perda de ambos os materiais ¹²³:

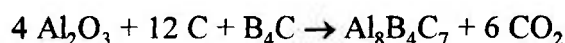




estão intimamente relacionadas com a possibilidade de formação dos subóxidos de alumínio Al_2O e Al_2O_2 (discutidas adiante), pois envolvem perda de alumina. O boreto de alumínio, entretanto, só é estável em temperaturas de até 980°C , conforme exame do diagrama de fases binários do sistema Al-B ¹²⁶. Não seria possível, portanto, a sua participação em mecanismos de reação nas temperaturas de sinterização aqui utilizadas e, tampouco, a sua identificação. Nestas temperaturas, os compostos estáveis são os boretos de alumínio $\alpha\text{-AlB}_{12}$, $\beta\text{-AlB}_{12}$ e AlB_{10} ¹²⁶, sendo estes os materiais que provavelmente participariam de reações. Entretanto, a existência das fases $\beta\text{-AlB}_{12}$ e AlB_{10} é fato ainda controverso, conforme CARLSON ¹²⁶ e SAMSONOV et alii ¹²⁷, sendo também reportadas como compostos ternários de Al-B-C. Ambos os autores identificam a presença das fases $\alpha\text{-AlB}_{12}$, AlB_2 , $\text{C}_2\text{Al}_3\text{B}_{48}$, $\text{C}_4\text{AlB}_{24}$, quando da reação de boretos de alumínio com carbono elementar ou reação direta entre alumínio, boro e carbono elementar, em temperaturas de 1400 à 1600°C .

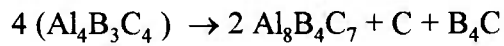
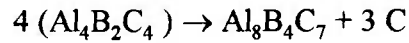
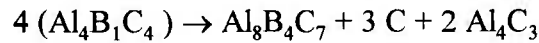
Para RADFORD ¹²³, entretanto, reação direta entre carbeto de boro e alumina não pode ocorrer, devido principalmente estabilidade da alumina. O trabalho de JUNG & KIM ¹²⁸ corrobora esta afirmação, indicando que a sinterização das pastilhas de alumina com adição de carbeto de boro em temperaturas de até 1850°C por tempos de 1 hora não produz novas fases.

Um outro mecanismo de conversão dos materiais das pastilhas a outro composto é dado por CLÁUDIO et alii ¹²². A reação proposta, e termodinamicamente possível segundo os autores, é:



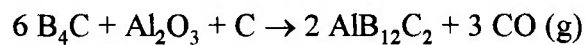
onde houve a identificação do composto $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, por análise das pastilhas sinterizadas, em temperaturas acima de 1650°C . O carbono seria proveniente do cadinho, e participaria ativamente da reação, pois a reação direta entre alumina e carbeto de boro só é termodinamicamente possível em temperaturas muito acima das aqui utilizadas ¹²³. O composto $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ (carbeto de boro e alumínio), pode ser preparado por reação entre carbeto de alumínio e carbeto de boro ou por reação entre Al, B e C elementares, conforme trabalho de INOUE

et alii ¹²⁹. No segundo caso, o mecanismo de reação envolveria a formação de carbeto de alumínio e carbeto de boro, em um de seus estágios intermediários. A temperatura utilizada foi de 1830°C e a atmosfera inerte de gás argônio. As reações propostas foram:

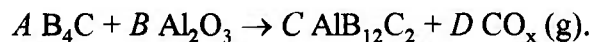


sugerindo-se assim que a formação do carbeto de boro e alumínio por reação entre os materiais da pastilha também envolve a formação de carbeto de alumínio como composto intermediário. Uma das características físicas do $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ é a sua coloração amarela.

A fase $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ foi identificada, quando da sinterização de pastilhas de carbeto de boro dopadas com alumina, por LEE & KIM ¹³⁰, na temperatura de 2150°C, tempo de 15 minutos e atmosfera de argônio. Para a formação deste composto foram propostas as seguintes reações:



se pequena quantidade de carbono livre existir no carbeto. Quando da utilização de carbeto estequiométrico, teríamos a formação de



Conforme estas equações, todas as reações levam à perda de material das pastilhas, devido à formação de CO_x .

Um exame mais minucioso do sistema ternário Al-B-C é feito no trabalho de HALVERSON et alii ⁹⁵, que trata da fabricação de compósitos de B_4C -Al. Durante a sinterização destes materiais, foi observada a formação das seguintes fases:

- fase X, presente em maior quantidade a 800°C (Fig. 7). Sua composição provável, mas objeto ainda de discussão, seria Al_4BC . Continua presente, mas em menor quantidade, a

1400°C, o que indica sua transformação a uma outra fase termodinamicamente mais estável. Seu consumo se realiza concomitantemente ao consumo do Al e B₄C do sistema, o que pode indicar sua participação na formação de novas fases;

- AlB₂, presente em maior quantidade juntamente com o carbeta de boro e a fase X, na temperatura de 800°C. Sua quantidade é decrescente com o aumento da temperatura, até não ser mais observada a 1200°C;

- AlB₁₂C₂, presente em maiores quantidades em temperaturas de 900 a 1000°C;

- AlB₁₂, presente em todas as temperaturas utilizadas, mas nunca como o principal constituinte do sistema. Em temperaturas acima de 900°C é favorecida a formação de AlB₁₂C₂ e AlB₂₄C₄;

- Al₈B₄C₇, que é formado somente em temperaturas a partir de 1400°C, em pequenas quantidades;

- Al₄C₃, presente como um dos principais constituinte dos produtos de reação na temperatura de 1400°C, juntamente com o carbeta de boro e o composto AlB₂₄C₄, sendo formado rapidamente nesta temperatura. O carbeta de alumínio pode ser eliminado do sistema por sinterização em tempos prolongados (segundo o autor a dezenas de horas). Sua formação inicia-se à 900°C, não sendo identificado em temperaturas inferiores a esta. Este resultado é confirmado pelo trabalho de CHERNYSHOVA & REBROV ¹³¹ quando do estudo da interação de carbeta de boro e carbeta de silício com alumínio líquido a 1000 K.

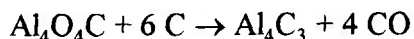
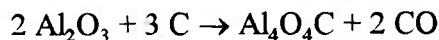
Portanto, a 1400°C e tempos de sinterização de 1 a 10 horas, as fases Al₄C₃ e AlB₂₄C₄ são predominantes deste sistema. Outras fases presentes, em menores quantidades, são AlB₁₂, AlB₁₂C₂, Al₈B₄C₇ e Al₄BC, sendo estes alguns dos possíveis produtos de reação que podem explicar o consumo de parte ou de todo o carbeta de boro das pastilhas, em espécies voláteis ou não. A formação de espécies voláteis não só altera a integridade física das pastilhas como também o teor de ¹⁰B necessário à absorção de nêutrons, sendo este um fato a ser analisado minuciosamente, dada a importância deste parâmetro na fabricação das pastilhas. Entretanto, dada a elevada quantidade relativa de material elimi-

nado nas temperaturas de 1700°C, sugere-se que, além da possibilidade de consumo de carvão, formação de espécies voláteis contendo alumínio também sejam formadas. As reações envolvendo somente a alumina serão discutidas adiante. Outros aspectos das reações e preparo de substâncias do sistema Al-B-C são analisadas por MATKOVITCH et alii ¹⁰³, KISLY et alii ¹³² e PESHEV ¹³³.

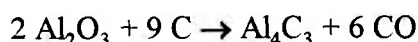
Relativamente ao sistema Al-B-O, a fase Al_3BO_6 foi identificada por difração eletrônica quando da análise de pastilhas sinterizadas de alumina-carvão de boro a 1750°C por OLIVEIRA et alii ¹³⁴. Não foi proposto pelos autores um mecanismo para a sua formação. Os principais óxidos mistos do sistema Al-B-O ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ identificados por BLACKBURN et alii ¹³⁵ são: $\text{Al}_6\text{B}_2\text{O}_{12}$ ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) ou $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ($9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), e o composto $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) ambos possuindo estrutura rômica e fundindo incongruentemente a 1050°C e 1440°C, respectivamente. Estes materiais podem ser formados, por exemplo, quando da soldagem de boro e alumínio a 800 K, conforme trabalho de SHORSHOROV et alii ¹³⁶, que os identificou pelo uso das técnicas de difração de elétrons e de raios-X. Sua decomposição resulta na formação dos óxidos de alumínio Al_2O_3 e boro na forma de B_2O_3 , embora em presença de excesso de alumínio no sistema podem ser formadas as espécies gasosas B_2O_3 , AlBO_2 e AlBO ¹³⁷. Os boratos de alumínio podem ser representados pela notação $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, sendo $n > 1$, onde, para $n = 2$ há a fusão incongruente a 1050°C e para $n = 2,25$ esta ocorre a 1440°C ^{135, 137, 138}. Como a formação de espécies voláteis pode explicar a perda de massa relativa das pastilhas, mecanismos de reação entre carvão de boro e alumina que incluam a formação dos materiais acima citados podem ser válidos.

Outra via para explicação de perda relativa de massa das pastilhas pode ser a provável interação do carbono do cadinho de grafite com a alumina, que pode ter ocorrido mesmo nas condições de sinterização aqui utilizadas. Conforme WADE & BANISTER ¹³⁷ é possível a reação de formação do carvão de alumínio a partir de alumínio e carbono elementares em temperaturas de 1000°C na ausência de oxigênio e nitrogênio. Pode ser formado também a partir de reação da alumina com carbono elementar. Conforme estudo de COX & PIDGEON ¹³⁹ do sistema Al-C-O, a redução carbotérmica da alumina na faixa de temperaturas de 1700 K a 2200 K se processa via formação de oxicarbeto inter-

mediários. Segundo os autores, a seqüência provável de reações químicas propostas que levem à formação do carbeto de alumínio Al_4C_3 é dada abaixo:

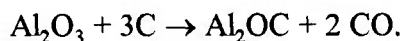


levando à reação global, conforme PRESCOTT & HINCKE ¹⁴⁰:



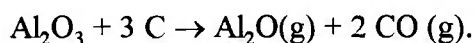
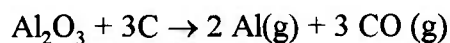
cuja temperatura de equilíbrio se encontra ao redor de 2251 K (1978°C) na pressão de 1 atmosfera.

Acredita-se que a formação do composto Al_2OC , identificado por CLÁUDIO et alii ¹²² nas pastilhas sinterizadas em temperaturas superiores à 1650°C, seja uma reação paralela à de formação do carbeto de alumínio, que pode ser escrita da seguinte maneira:



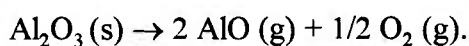
O oxicarbeto Al_2OC tem estrutura cristalina hexagonal do tipo da Wurtzita, conforme verificado por AMMA & JEFFREY ¹⁴¹, enquanto que o Al_4O_4C tem estrutura cristalina ortorrômbica, conforme verificação de JEFFREY & SLAUGHTER ¹⁴². A formação de ambos é verificada já em temperaturas próximas a 1800°C, conforme estudo das reações entre alumina e carbono realizado por FOSTER et alii ¹⁴³. Ambos podem ser formados por reação direta entre alumina e carbeto de alumínio em temperaturas superiores a 2000°C ¹⁴¹. Portanto a identificação do Al_2OC e não identificação do Al_4O_4C nas pastilhas ¹²² não indica necessariamente que há a formação do carbeto de alumínio, mas indica consumo da alumina com conseqüentes formação de espécie gasosa CO e perda de massa. A redução carbotérmica da alumina poderia ser um problema caso sinterizássemos as pastilhas em temperaturas mais elevadas.

Perdas de massa das pastilhas sinterizadas podem também ser devidas à formação de espécies voláteis constituídas por alumínio e óxido de alumínio. Analogamente às reações de produção do nitreto de alumínio (AlN), um dos mecanismos propostos envolve primeiramente a reação da alumina com o carbono, para formação de monóxido de alumínio ou alumínio elementar gasosos, e posteriormente a reação com nitrogênio. Na primeira etapa citada, que é conduzida em temperaturas superiores a 1500°C conforme FORSLUND & ZHENG ¹⁴⁴, as reações de formação das espécies gasosas são:



A nitreção se processa, em condições ótimas, em pressões da ordem de 0,5 à 1MPa (1Pa = 9,869 x 10⁻⁶ atm). Em pressões muito inferiores a esta, ou quando da utilização de vácuo, é maior a possibilidade de formação das espécies gasosas Al, AlO₂ e AlO, oriundas da volatilização da alumina, como verificado no trabalho de LOU et alii ¹⁴⁵. Este fato deve ser atentamente analisado quando da sinterização das pastilhas nestas condições.

A estabilidade de compósitos cerâmicos também é estudada no trabalho de LUTHRA ¹⁴⁶. A volatilização dos óxidos dos metais não nobres à espécies gasosas pode ocorrer nas interfaces gás-sólido dos sistemas em processamento, e a decomposição da alumina pode se processar levando à formação das espécies gasosas Al, AlO e oxigênio. A formação destes materiais por volatilização de parte da alumina também pode contribuir às perdas de massa observadas nas pastilhas. A reação proposta é:



QUARTA PARTE - CONCLUSÃO

Com base nos estudos realizados e nos resultados obtidos na Parte III deste trabalho, pudemos obter valores ideais para os parâmetros de processo de uma via que se utilize de técnicas de metalurgia do pó para a fabricação das pastilhas do material cerâmico alumina-carbeto de boro. Antes de apresentá-las, entretanto, serão descritas abaixo algumas das conclusões referentes a cada uma das etapas de processo estudadas.

- relativamente à homogeneização, para as condições estudadas (42 rpm, 20% fração volumétrica preenchida), misturas com menores desvios padrões foram obtidas quando não foi adicionado dispersante. Além disso, um tempo de homogeneização de aproximadamente 70 minutos seria suficiente para a obtenção de $\sigma = \sigma_R = 0,06$, o valor de desvio desejado.

- com relação às etapas de compactação e atomização, a maior uniformidade no preenchimento da cavidade da matriz de compactação apresentadas pelos pós da Via I possibilitaram a obtenção de menores desvios de uniformidade dimensional e mássica, com conseqüente menores desvios de densidade. Também foi observada a obtenção de maiores valores de densidade à verde com a utilização de menores quantidades de aglomerante, e a crescente estabilização dos mesmos com o aumento das pressões aplicadas, sugerindo-se o valor de $3,5 \text{ tf/cm}^2$ como limite de pressão a ser utilizado.

- na análise do comportamento da densidade das pastilhas sinterizadas face aos parâmetros de sinterização, compactação e pré-compactação, observou-se primeiramente que, quanto maior a quantidade de aglomerante adicionado no preparo, menor foi a densidade das pastilhas. Com relação aos parâmetros de sinterização, observou-se que a temperatura foi a responsável pelas maiores variações na densidade, face aos parâmetro tempo. Com qualquer condição de compactação utilizada (densidade à verde ou pressão de compactação) foi possível a obtenção do valor de 90 % da densidade teórica, quando a temperatura de sinterização foi de 1700°C e o teor de aglomerante igual a 1,5 %.

- na análise dos fenômenos físico-químicos na sinterização, observou-se a perda de massa das pastilhas em todas as condições, mas estas foram tanto maiores quanto foram os valores de tempo e temperatura. Perdas da ordem de 2 % foram relacionadas a eliminação de produtos de decomposição do aglomerante, umidade, etc. Perdas maiores foram relacionadas à alteração no padrão microestrutural, conforme exame das micrografias, indicando haver

interações químicas entre alumina, carbetto de boro ou outros materiais presentes, como o carbono, pois os valores suplantaram a soma das concentrações de PVA e carbetto. Com base na difração de raios-X e nos resultados acima, pode ser sugerido um mecanismo para a explicação destes fenômenos e formação de fases estranhas ao sistema original, não sinterizado.

Correlacionando estas conclusões preliminares acima, sugerimos que, para a obtenção de pastilhas de alumina-carbetto de boro em conformidade com a especificação¹ pelas técnicas estudadas, devemos nos utilizar das seguintes condições:

- 1 - via de preparo recomendada: atomização.
- 2 - quantidade de aglomerante: 1,5 % PVA para densificação mais rápida das pastilhas, ou ainda, a menor quantidade de aglomerante, capaz de oferecer à pastilha a resistência à verde necessária.
- 3 - em todas as pressões de compactação foi possível a obtenção do valor desejado de densidade. A princípio, portanto, quaisquer delas podem ser utilizadas.
- 4 - temperatura de sinterização para a obtenção do valor desejado de densidade teórica igual a 1700°C ou próxima deste valor.
- 5 - tempo de sinterização: o ideal é a utilização do tempo de 1 hora, podendo ser ainda menor, conforme resultados dos testes adicionais.
- 6 - tempos maiores ou iguais a 2 horas de sinterização alteram a composição química das pastilhas, por meio de reações entre seus materiais constituintes.
- 7 - possível produto de reação: $Al_8B_4C_7$.

Vias alternativas para o preparo dos pós podem ser utilizadas, e alguns exemplos podem ser encontrados no trabalho de YEH & SACKS¹⁴⁷. Além do aspecto

qualidade, os custos envolvidos também devem ser analisados. Neste trabalho, levou-se em consideração apenas a qualidade final do produto.

As interações químicas ocorridas nas pastilhas são prejudiciais à sua integridade, pois alteram a sua composição, além de limitarem o uso de temperaturas e tempos maiores na sinterização. Para evitá-las, sugere-se a utilização das chamadas "substâncias dopantes", que possibilitariam a densificação em temperaturas menores. Materiais como hidróxido de alumínio e nitrato de alumínio apresentaram-se como boa alternativa. Estudos mais detalhados, entretanto, deverão ser conduzidos para determinação da sua influência na densificação das pastilhas.

Em termos de processamento, um estudo mais minucioso poderia ser levado adiante para o aprimoramento e confirmação das condições aqui estabelecidas como ideais. Este englobaria possíveis trabalhos como a determinação do tempo ideal e da melhor condição de homogeneização dos sólidos na suspensão a ser atomizada, homogeneização das partículas de carbetto de boro na matriz de alumina, a determinação da quantidade mínima necessária de aglomerante à compactação, o estudo do efeito de aditivos na sinterização, estudo das variações dimensionais das pastilhas, o estudo das reações possíveis entre alumina e carbetto de boro existentes na sinterização das pastilhas, em todas as condições de tempo e temperatura, dentre outros.

Neste trabalho foram estabelecidos valores para alguns dos principais parâmetros envolvidos. Com isso pretende-se oferecer uma contribuição para a definição de um processo de fabricação das pastilhas do veneno queimável alumina-carbetto de boro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - COORDENADORIA PARA PROJETOS ESPECIAIS, *Especificação de Pastilhas de Óxido de Alumínio com Carbetos de Boro das Varetas de Veneno Queimável*, norma interna n. R50-IPN-213PR-4EE-336.
- 2 - REACTOR HANDBOOK, *Materials*, v.1, 2. ed., New York, Interscience Publishers, Inc., 1960.
- 3 - BYRON, E.S., Boron Materials. In: ANDERSON, W.K., THEILACKER, J.S., *Neutron Absorber Materials for Reactor Control*, Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, 1962, p.171-389.
- 4 - MURGATROYD, R.A. & KELLY, B.T., Technology and Assessment of Neutron Absorbing Materials, *Atomic Energy Review*, v.15, n.1, p.3-74, 1977.
- 5 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, *Standard Definitions of Terms Relating to Nuclear Materials*, specification n. C-859.
- 6 - CHUNG, D.Y. & HOSKINS, K.C., Integral Fuel Burnable Absorber Design Flexibility and Fuel Cycle Cost Benefits. In: Experience with Integral Burnable Absorber Fuel Cycle Optimization, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.47, p.67-68, 1984.
- 7 - BACHMAN, W.H. et alii, Fuel Cycle Optimization with Integral Burnable Absorbers. In: Experience with Integral Burnable Absorber Fuel Cycle Optimization, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.47, p.68-70, 1984.

- 8 - DRESSER, T.M. et alii, Gadolinia-Bearing Fuel: The Key to HBR-2 Cycle Optimization. In: Experience with Integral Burnable Absorber Fuel Cycle Optimization, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.47, p.70-71, 1984.
- 9 - HOVE, C.M., Comparison of Lumped Burnable Poison and $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ in Very Low Leakage Extended - Burnup Fuel Cycles. In: Experience with Integral Burnable Absorber Fuel Cycle Optimization, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.47, p.71-73, 1984.
- 10 - YOKOTE, M. et alii, A Japanese Gadolinia Fuel Usage and Demonstration Program. In: Achievements in Burnable Absorber Usage, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.57, p.33-34, 1988.
- 11 - SKOGEN, F.B. & KEMPF, F.J., Advanced Nuclear Fuels Corporation's Achievements with Gadolinia Integral Burnable Absorbers. In: Achievements in Burnable Absorber Usage, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.57, p.36, 1988.
- 12 - POPA, F.D. et alii, Clustered Burnable Absorber Design. In: Experience with Integral Burnable Absorber Fuel Cycle Optimization, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.47, p.73, 1984.
- 13 - KAPIL, S.K. et alii, Achievements in Westinghouse Discrete and Integral Fuel Burnable Absorber Usage. In: Achievements in Burnable Absorber Usage, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.57, p.35-36, 1988.
- 14 - DOSHI, P.K. et al., Improved Uranium Utilization Through the Use of Improved Burnable Poison Design. In: Fuel Utilization Improvements, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.35, p.77-78, 1980.

- 15 - SPETZ, S.W., The Characteristics and Effective Utilization of a Separate Burnable Poison. In: Achievements in Burnable Absorber Usage, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.57, p.34-35, 1988.
- 16 - DOSHI, P.K. et alii, Improved Fuel Utilization Through Advanced Burnable Absorbers. In: Utilization of Burnable Poisons in LWRs, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.40, p.188-191, 1982.
- 17 - RADFORD, K.C. et alii, Fabrication Development and Application of an Al₂O₃-B₄C Annular Burnable Absorber, *Nuclear Technology*, v.60, p.344-351, 1983.
- 18 - KEILHOLTZ, G.W. & MOORE, R.E., Irradiation Damage to High-Density Aluminum Oxide Exposed to Fast-Neutron Doses up to 5×10^{21} n/cm². In: Radiation Effects on Materials, *Transactions of the American Nuclear Society*, v.10, p. 177, 1967.
- 19 - DEMARS, R.V. et alii, Irradiation Behaviour of Pressurized Water Reactor Control Materials, *Nuclear Technology*, v.62, p.75-80, 1983.
- 20 - NETO, A.M., Análise Microestrutural do Al₂O₃, B₄C e Al₂O₃-B₄C (fase 2), *Relatório Coordenadoria para Projetos Especiais*, 1989.
- 21 - GERMAN, R.M., *Powder Metallurgy Science*, Princeton, Metal Powder Industries Federation, 1984.
- 22 - POUX, M. et alii, Powder Mixing: Some Practical Rules Applied to Agitated Systems, *Powder Technology*, v. 68, p.213-234, 1991.
- 23 - HOGG, R., Grinding and Mixing of Nonmetallic Powders, *Ceramic Bulletin*, v. 60, n.2, p.206-211, 1981.

- 24 - CLUMP, C.W., Mixing of Solids. In: UHL, V.W. & GRAY, J.B., *Mixing*, v.2, cap.10, p. 263-286, Academic Press, New York, 1967.
- 25 - FAN, L.T. & CHEN, Y., Recent Developments in Solids Mixing, *Powder Technology*, v.61, p. 255-287, 1990.
- 26 - CARSTENSEN, J.T. & PATEL, M.R., Blending of Irregularly Shaped Particles, *Powder Technology*, v.17, p.273-282, 1977.
- 27 - WILLIAMS, J.C., Mixing of Particulate Solids.In: UHL,V.W.& GRAY, J.B., *Mixing*, v.3, cap.16, p.265-305, Academic Press, New York, 1986.
- 28 - COELHO, M.C. & HARNBY, N., The Effect of Humidity on the Water Retention in a Powder, *Powder Technology*, v.20, p.197-200, 1978.
- 29 - *ibid*, v.20, p.201-205, 1978.
- 30 - HAUSNER, H., Powder Characteristics and Their Effects on Powder Processing, *Powder Technology*, v.30, p.3-8, 1981.
- 31 - WILLIAMS, J.C., The Segregation of Particulate Materials - A Review, *Powder Technology*, v.15, p.245-251, 1976.
- 32 - CARDEW, P.T., Percolation and Mixing in Failure Zones, *Powder Technology*, v.28, p.119-128, 1981.
33. LAI, F. et alii, Segregation and Mixing of Fine Particles in an Ordered Mixture, *Powder Technology*, v.28, p.17-23, 1981.

- 34 - STREK, F. et alii, A Mathematical Modeling of Mixing of Particulate Solids, *Powder Technology*, v.28, p.243-248, 1978.
- 35 - BRYAN, L., et alii, Mixing and Demixing of Microdose Quantities of Sodium Salicylate in a Direct Compression Vehicle, *Powder Technology*, v.22, p.147-151, 1979.
- 36 - OLANDER, D.R., Homogenization of Mixed Oxide Fuels, *Journal of Nuclear Materials*, v.60, p.237-239, 1976.
- 37 - KAO, A. & KOCZAK, J., Mixing and Compacting Behaviour of Ferrous Powder, *The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*, v.16, n.2, p.105-121, 1980.
- 38 - KOGA, J. et alii, Mixing of Solid Particles of Different Density in a Horizontal Batch Mixer. Measurement of Axial Diffusion Coefficients, *Powder Technology*, v.26, p.131-146, 1980.
- 39 - THIEL, W.J. & STEPHENSON, P.L., Assessing the Homogeneity of an Ordered Mixture, *Powder Technology*, v.31, p.45-50, 1982.
- 40 - SHIN, S.H. & FAN, L.T., Characterization of Solids Mixing by the Discrete Fourier Transformation, *Powder Technology*, v.19, p.137-146, 1978.
- 41 - WEINDEINBAUM, S.S., Mixing of Solids, *Advances in Chemical Engineering*, v.2, p. 209-324, 1958.
- 42 - BERGH, W., Removing the Uncertainty in Solids Mixer Selection, *Chemical Engineering*, p.70-77, dezembro de 1994.

- 43 - TASSERIE, M. et alii, Experimental Results on Fragmentation of a Brittle Material, *Powder Technology*, v.73, p. 61-66, 1992.
- 44 - MOOTHEDATH, S.K.& AHLUWALIA, S.C., Mechanism of Action of Grinding Aids in Comminution, *Powder Technology*, v.71, p.229-237, 1992.
- 45 - AUSTIN, L.G. & SHOJI, K., An Explanation of Abnormal Breakage of Large Particle Sizes in Laboratory Mills, *Powder Technology*, v.7, p. 3-7, 1973.
- 46 - GUREVITCH, L.S. et alii, Batch Grinding Kinetics, *Powder Technology*, v.69, p.133-137, 1992.
- 47 - FUERSTENAU, D.W. et alii, Energy Split and Kinetics of Ball Mill Grinding of Mixture Feeds in Heterogeneous Environment, *Powder Technology*, v.72, p.105-111, 1992.
- 48 - KONAKAWA, Y. & ISHIZAKI, K., The Particle Size Distribution for the Highest Relative Density in a Compacted Body, *Powder Technology*, v.63, p.241-246, 1990.
- 49 - YEH, T-S. & SACKS, M.D., Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, v.71, n.12, C-484-487, 1988.
- 50 - SMITH, J.P. & MESSING, G.L., Sintering of Bimodally Distributed Alumina Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, v.67, n.4, p.238-242, 1984.
- 51 - ASM COMMITTEE ON MILLING, Milling of Brittle and Ductile Materials, *Metals Handbook*, v.7, Powder Metallurgy, American Society for Metals, Ohio - EUA, p. 56-70, 1977.

- 52 - ZENG, Y.& FORSSBERG, E., Effects of Mill Feed Size and Rod Charges on Grinding Performance, *Powder Technology*, v.69, p.119-123, 1992.
- 53 - HOUCK, D.L., Spray Drying of Metal Powders. In: *Metals Handbook*, v.7, Powder Metallurgy, American Society for Metals, Ohio - EUA, p.73-78, 1984.
- 54 - FOUST, A.S. et alii, *Princípios das Operações Unitárias*, Guanabara Dois, p.424-434, 1982.
- 55 - FRITH, W.J. et alii, Rheology of Concentrated Suspensions: Experimental Investigations, *Powder Technology*, v.51, p.27-34, 1987.
- 56 - CHENG, D.C.-H., Further Observations of the Rheological Behaviour of Dense Suspensions, *Powder Technology*, v.37, p.255-273, 1984.
- 57 - BOSSIS, G. & BRADY, J.F., Dynamic Simulation of Sheared Suspensions.I.General Method, *Journal of Chemistry and Physics*, v.80, n.10, p.5141-5154, 1984.
- 58 - RUSSEL, W.B. & GAST, A.P., Nonequilibrium Statistical Mechanics of Concentrated Colloidal Dispersions: Hard Spheres in Weak Flows, *Journal of Chemistry and Physics*, v.84, n.3, p.1815-1826, 1986.
- 59 - WOODCOCK, L.V., Origins of Tixotropy, *Physical Review Letters*, v.54, n. 14, p.1513-1516, 1985.
- 60 - BORTZMEYER, D.,Modelling Ceramic Powder Compaction, *Powder Technology*, v.70, p.131-139,1992.
- 61 - THOMPSON,R.A., Mechanics of Powder Pressing: I.Model for Powder Densification, *Ceramic Bulletin*, v.60, n.2, p. 237-243, 1981.

- 62 - *ibid*, p.244-247.
- 63 - *ibid*, p.248-251.
- 64 - GERMAN, R.M, Strength Dependence on Porosity for P/M Compacts, *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, v.13, n.4, p.259-271, 1977.
- 65 - NEWTON, J.M. et alii, A Method of Evaluating the Mechanical Characteristics of Powders from the Determination of the Strength of Compacts, *Powder Technology*, v.72, p.97-99, 1992.
- 66 - PILPEL, N. et alii, Plastoelasticity and Tableting of Single and Multicomponent Powders, *Powder Technology*, v.69, p.195-201, 1992.
- 67 - CARSTENSEN, J.T. et alii, Compression Characteristics of Binary Mixtures, *Powder Technology*, v.62, p.119-124, 1990.
- 68 - COOPER, A.R. & EATON, L.E., Compaction Behaviour of Several Ceramic Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, v.45, p.97-101, 1962.
- 69 - KIM, K.T. & SON, G., Cyclic Compaction of Ceramic Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, v.75, n.11, p.3157-3159, 1992.
- 70 - LAPTEV, A.M. et alii, Theory and Optimization of Hot Isostatic Pressing, *Powder Metallurgy International*, v.22, n.2, p.23-25, 1990.
- 71 - THE UNIVERSITY OF LEEDS, Department of Ceramics, *Sintering of Ceramic Powders*, apostila de curso, 1988.

- 72 - LANGE, F.F., Sinterability of Agglomerated Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, v.67, n.2, p.83-89, 1984.
- 73 - SHAW, N.J., Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of Models III Coarsening, *Powder Metallurgy International*, v.21, n.6, p.25-29, 1989.
- 74 - YAN, M.F., Microstructural Control of Processing of Electronic Ceramics, *Materials Science and Engineering*, v.48, p.53-72, 1981.
- 75 - BURKE, R.J. et alii, The Effect of MgO on the Mobility of Grain Boundaries and Pores in Aluminum Oxide, Sintering Process, *Materials Science Research*, v.13, p.417-425, 1980.
- 76 - SHAW, N.J. & BROOK, R.J., Structure and Grain Coarsening During the Sintering of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, v.69, n.2, p.107-110, 1986.
- 77 - ASHBY, M.F., A First Report on Sintering Diagrams, *Acta Metallurgica*, v.22, p.273-289, 1974.
- 78 - VARELA, J.A. & LONGO, E., Princípios de Sinterização em Estado Sólido - Parte I: Modelos Teóricos, *Cerâmica*, v.30, n.172, p.95-101, 1984.
- 79 - WHITTEMORE, O.J., Jr & SIPE, J.J., Pore Growth During Initial Stages of Sintering Ceramics, *Powder Technology*, v.9, p.159-164, 1981.
- 80 - THUMLER, F. & THOMMA, W., The Sintering Process, *Metall. Reviews*, v.12, p.69-108, 1967. In: GERMAN, R.M., *ibid.*

- 81 - MOHAN, A. et alii, Mechanisms of Sintering, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v.33, n.6, p.423-430, 1980.
- 82 - HWANG, K.-S. et alii, Analysis of Initial Stage Sintering Through Computer Simulation, *Powder Metallurgy International*, v.23, n.2, p.86-91, 1992.
- 83 - KINGERY, W.D. & BERGH, M., Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation and Self Diffusion, *Journal of Applied Physics*, v.26, n.10, p.1205-1212, 1955.
- 84 - YAN, M.F. et alii, Effect of Grain Size Distribution in Sintered Density, *Materials Science and Engineering*, v.60, p. 275-281, 1983.
- 85 - BEERE, W., The Second Stage Sintering Kinetics of Powder Compacts, *Acta Metallurgica*, v.23, p.139-145, 1975.
- 86 - HSUEH, C.H. et alii, Microstructure Development During Final / Intermediate Stage Sintering - I. Pore / Grain Boundary Separation, *Acta Metallurgica*, v.30, p.1269-1279, 1982.
- 87 - SPEARS, M.A. & EVANS, A.G., Microstructure Development During Final / Intermediate Stage Sintering - II. Grain and Pore Coarsening, *Acta Metallurgica*, v.30, p.1281-1289, 1982.
- 88 - HUPPMANN, W.J., Sintering to High Density, *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, v.21, n.3, p.183-191, 1985.
- 89 - ZOVAS, P.E. et alii, Activated and Liquid Phase Sintering - Progress and Problems, *Journal of Metals*, v.35, n.1, p.28-33, 1983.

- 90 - WARREN, R., Particle Growth During Liquid Phase Sintering, *The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*, v.13. n.4, p.249-252, 1977.
- 91- LIPP, A., Boron Carbide, Production, Properties, Application, *Tecnische Rundschau ESK*, n^o7 , p.39-43, 1966.
- 92 - KOSOLAPOVA, T., *Carbides*, Plenum Press, New York, 1971.
- 93 - GITZEN, C., *Alumina as a Ceramic Material*, edited by the American Ceramic Society, New Jersey, 1970.
- 94 - MASSALSKY, T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, v.1, 2.ed, New York, 1992.
- 95 - HALVERSON, D.C. et alii, Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, v.72, n.5, p.775-780, 1989.
- 96 - NEIDHARD, H. et alii, Zur Darstellung und Struktur eines Aluminium-haltigen Borcarbids, *Acta Crystallographica*, v.26B, p.315-317, 1970.
- 97 - WILL, G., Die Kristallstruktur von C_4AlB_{24} , *Acta Crystallographica*, V.25B, p.1219-1221, 1969.
- 98 - WILL, G., On the Crystal Structure of AlB_{10} , *Journal of the American Chemical Society*, v.85, p.2335- 2336, 1963.
- 99 - KOHN, J.A. & ECKART, D.W., Aluminum Boride, AlB_{12} , *Analytical Chemistry*, v.32, n.2, p.296-298, 1960.

- 100 - PERROTTA, A.J. et alii, Crystal Structure of $C_8Al_{2,1}B_{5,1}$, *Acta Crystallographica*, v.25B, p.1223-1229, 1969.
- 101 - JEFFREY, G.A. & SLAUGHTER, M., The Structure of Aluminium Tetroxycarbide, *Acta Crystallographica*, v.16, p.177-184, 1963.
- 102 - WILL, G., Crystal Structure of High Aluminium Borides, *Nature*, v.212, p.175-176, 1966.
- 103 - MATKOVITCH, V.I. et alii, Presence of Carbon in Aluminium Borides, *Journal of the American Chemical Society*, v.86, p.2337-2340, 1964.
- 104 - MORITA, T. & ASSUMPCÃO, R.M.V., *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 3.ed, Edgard Blücher, São Paulo, 1988.
- 105 - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, *Determinação de Mg, Si, Ca, Cr, Fe, Ni, Sm, Eu, Gd, Dy, Hf, Mo, Ti, Cl, Br e I em Alumina pela Técnica de Fluorescência de Raios-X*, procedimento IPEN QI-020, 1989.
- 106 - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, *Determinação das Densidades Aparentes Solta e Batida de Amostras Sólidas na Forma de Pó*, procedimento IPEN QI-045, 1989.
- 107 - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, *Determinação de Carbono Livre no Carbeto de Boro*, procedimento IPEN QI-035, 1989.
- 108 - VEGA, O. et alii, Determinação de Carbono Livre em Carbeto de Boro de Grau Nuclear, *Anais do Congresso de Química*, Porto Alegre, 1988.

- 109 - OLIVEIRA, F.B.V. & RIELLA, H.G., Determinação de Carbono Livre em Carbetos de Boro, Via Úmida, *Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Águas de Lindóia, 1995.
- 110 - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, *Determinação de Carbono Total no Carbetos de Boro*, procedimento IPEN QI-036, 1989.
- 111 - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, *Determinação da Densidade à Verde em Pastilhas Isolantes de Alumina*, procedimento IPEN MC-022, 1985.
- 112 - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, *Método de Determinação da Densidade Hidrostática de Pastilhas Sinterizadas de UO_2* , procedimento IPEN MC-011, 1985.
- 113 - HANDWERKER, C.A. et alii, Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 , *Journal of the American Ceramic Society*, v.72, n.1, p.130-136, 1989.
- 114 - KAYSSER, W.A. et alii, Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, v.70, n.5, p.339-343, 1987.
- 115 - BAE, S.I. & BAIK, S., Sintering and Grain Growth of Ultrapure Alumina, *Journal of Materials Science*, v.28, p.4197-4204, 1993.
- 116 - BAIK, S. & MOON, J.H., Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, v.74, n.4, p.819-822, 1991.

- 117 - BERRY, K.A. & HARMER, M.P., Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al_2O_3 , *Journal of the American Ceramic Society*, v.69, n.2, p.143-149, 1986.
- 118 - IKEGAMII, T. et alii, Some Roles of MgO and TiO_2 in Densification of a Sinterable Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, v.70, n.12, p.885-890, 1987.
- 119 - ZHAO, J. & HARMER, M.P., Sintering of Ultra-High Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO, *Journal of the American Ceramic Society*, v.70, n.12, p.860-866, 1987.
- 120 - BOUGOUIN, M. et alii, Determination of Free Graphite in Textured Samples of Boron Carbide and Boron Carbide - Silicon Carbide Composites, *Journal of the Less - Common Metals*, v.117, p.215-223, 1986.
- 121 - BOUCHACOURT, M. & THEVENOT, F. Analytical Investigations in the B - C System, *Journal of the Less-Common Metals*, v.82, p.219-226, 1981.
- 122 - CLAUDIO, A.E. et alii, Efeito da Adição de B_4C na Sinterabilidade da Alumina, *Anais do 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 1991.
- 123 - RADFORD, K.C., Sintering Al_2O_3 - B_4C Ceramics, *Journal of Materials Science*, v.18, p.669-678, 1983.
- 124 - PERRY, R.H., & SHILTON, C.H., *Manual do Engenheiro Químico*, seção 3-26, Guanabara Dois, 1980.
- 125 - RADFORD, K.C., Microstructural Aspects of Moisture Adsorption of Al_2O_3 - B_4C Compacts, *Journal of Materials Science*, v.18, p.679-686, 1983.

- 126 - CARLSON, O.N., In: MASSALSKY, T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, v.1, 2.ed, New York, 1992.
- 127 - SAMSONOV, G., et alii, The Conditions, Structure and Some Properties of Phases in the Al-B System, *Journal of the Less-Common Metals*, v.67, p.291-296, 1979.
- 128 - JUNG, C.H., & KIM, C.H., Sintering and Characterization of Al_2O_3 - B_4C Composites, *Journal of Materials Science*, v.26, p.5037-5040, 1991.
- 129 - INOUE, Z. et alii, Synthesis and X-Ray Crystallography of Aluminum Boron Carbide $Al_8B_4C_7$, *Journal of Materials Science*, v.15, p. 3036-3040, 1980.
- 130 - LEE, C.H., & KIM, C.H., Pressureless Sintering and Related Reaction Phenomena of Al_2O_3 - doped B_4C , *Journal of Materials Science*, v.27, p.6335-6340, 1992.
- 131 - CHERNISHOVA, T.A., & REBROV, A.V., Interaction Kinetics of Boron Carbide and Silicon Carbide with Liquid Aluminium, *Journal of the Less-Common Metals*, v.117, p.203-207, 1986.
- 132 - KISLY, P.S., et alii, Properties of High-Temperature Solution-Grown Aluminium Borides, *Journal of the Less-Common Metals*, v.117, p.349-353, 1986.
- 133 - PESHEV, P. et alii, Preparation and Some Properties of Aluminium Carboboride Single Crystals, *Journal of the Less-Common Metals*, v.117, p.341-348, 1986.
- 134 - OLIVEIRA, E.M. et alii, Efeito do Carbetto de Boro na Densificação da Alumina e na Formação de Novas Fases, *Anais do Congresso Geral de Energia Nuclear*, 1994.

- 135 - BLACKBURN, P.E. et alii, Thermodynamics of Vaporization in the Aluminum Oxide-Boron Oxide System, *Journal of Chemical Physics*, v.70, p.2469-2474, 1966.
- 136 - SHORSHOROV, M.Kh. et alii, Formation of Borides and Other Phases During Welding of Boron with Aluminium, *Journal of the Less-Common Metals*, v.117, p.45-49, 1986.
- 137 - WADE, K. & BANISTER, A.J., Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, In: MELLOR, C.F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, v.1, part 12, p.1050, Pergamon Press, New York, 1962.
- 138 - *ibid.*, part 19, Borates and Borides.
- 139 - COX, J.H. & PIDGEON, L. M., An Investigation of Aluminum-Oxygen-Carbon System, *Canadian Journal of Chemistry*, v.41, p.671-683, 1963.
- 140 - PRESCOTT, C.H. & HINCKE, W.B., The High Temperature Equilibrium Between Aluminum Oxide and Carbon, *Journal of the American Chemical Society*, v.49, p. 2753-2759, 1927.
- 141 - AMMA, E.L. & JEFFREY, G.A., *Journal of Chemical Physics*, v.34, n.1, p.252-259, 1961.
- 142 - JEFFREY, G.A. & SLAUGHTER, M., The Structure of Aluminium Tetroxycarbide, *Acta Crystallographica*, v.16, p. 177-184, 1963
- 143 - FOSTER, L.M. et alii, In: JEFFREY, G.A. & SLAUGHTER, M., *ibid.*

- 144 - ZHENG, J. & FORSLUND, B., Carbothermal Synthesis of Aluminium Nitride at Elevated Nitrogen Pressures, part I, *Journal of Materials Science*, v.28, p. 3125-3131, 1993.
- 145 - LOU, V.K. et alii, Review - Graphical Displays of the Thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides, *Journal of the American Ceramic Society*, v.68, n.2, p.49-59, 1985.
- 146 - LUTHRA, K.L., Chemical Interactions in High Temperature Ceramic Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, v.71, n.12, p.1114-1120, 1988.
- 147 - YEH, T-S., & SACKS, M.D., Effect of Green Microstructure on Sintering of Alumina. In: HANDWERKER, C.A. et alii, Ceramic Transactions, v.7, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1988.