



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE BORO COM ADIÇÃO DE CARBONO

NICOLAU DE ALMEIDA SANTOS

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

**Orientador:
Dr. Humberto Gracher Riella**

**São Paulo
1995**

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

**ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO
CARBETO DE BORO COM ADIÇÃO DE CARBONO**

NICOLAU DE ALMEIDA SANTOS



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

Orientador:
Dr. Humberto Gracher Riella

São Paulo
1995

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação e amizade.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e à Coordenadoria de Projetos Especiais (COPESP) pelo apoio e oportunidade.

Aos amigos Edval Gonçalves de Araújo, Marina Fuser Pillis, Pedro Carlos Rodrigues Nunes, Roberto Mauro Schoueri, Rogério Gonçalves da Silva, Ciro José de Almeida, Luzinete Pereira Barbosa e Élcio de Camargo e Carvalho pela ajuda e dedicação que prestaram a mim.

Ao Dr. Francisco Ambrózio Filho pela colaboração e pelas proveitosas discussões durante a execução deste trabalho.

À Márcia Tiveron de Souza, minha esposa e companheira, pelo carinho e dedicação.

ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO CARBETO DE BORO COM ADIÇÃO DE CARBONO

NICOLAU DE ALMEIDA SANTOS

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo do processo de sinterização do carbetto de boro sem o uso de pressão, com adição de carbono, para a obtenção de pastilhas absorvedoras de nêutrons para a utilização em reatores nucleares tipo PWR.

Foram realizados testes de sinterização com adição de 1 a 10% em peso de carbono em diferentes temperaturas, a fim de determinar a influência destes parâmetros no processo de sinterização. Além disso, o material de partida foi lixiviado com solução sulfocrômica para retirar o teor de carbono livre presente.

As microestruturas das amostras sinterizadas foram analisadas por meio de imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura. Observou-se os vários estágios da sinterização e procurou-se identificar os diferentes processos que impedem a densificação.

O material lixiviado com solução sulfocrômica, assim como o material com partículas mais grosseiras, apresentaram limitada densificação durante a sinterização, formando uma estrutura porosa, coalescida, com aglomerados de partículas/grãos separados por poros interconectados. A evolução dos vários estágios do processo de densificação indica que o transporte por superfície causa o coalescimento da estrutura. A limitada densificação está correlacionada com o coalescimento e pode ser explicada em termos de barreiras cinéticas e termodinâmicas.

A adição de carbono e a utilização de pós mais finos facilitaram a densificação, podendo-se obter pastilhas com densidades de 97%DT a temperatura de 2200°C. Acredita-se que o carbono impeça o transporte por superfície e conseqüentemente o coalescimento, devendo inibir ou controlar a atividade do oxigênio.

SINTERING PROCESS STUDY OF BORON CARBIDE WITH CARBON ADDITION

NICOLAU DE ALMEIDA SANTOS

ABSTRACT

This work studies the pressureless sintering process of boron carbide with carbon addition, in order to obtain absorber pellets to the nuclear reactors PWR.

Sintering's tests were made with addition of 1 to 10% weight of carbon in several temperature, to determine the influence of these parameters in sinterizations process. The original material was leached in sulfocromic solution to remove the free carbon present.

Sample sintering microstructure were analyzed by scanning electronic microscopic. Differents stages of sintering were observed and we tried to indentificate the process that avoid the densification.

The leached material with sulfocromic solution, as coarse material, showed limited densification during the sintering, showing a pores structure, coarsening, with grain/particle domains separated by interconnected pores. The several stages evolution of densification process denotes that the surface to surface transport leads the structure coarsened. The limited densification coincides with the coarsened microstructure and it can be explained in terms of kinetic and thermodynamic barriers.

Carbon additions and powder with smaller particles got easier the densification, that allowed to obtain pellets with densities 97%TD at 2200°C. It's believed that carbon inhibited the surface to surface transport and coarsening, because it would eliminate or control the oxygen activity.

SUMÁRIO

	Página
Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Sumário	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Abreviaturas	xi
1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 - Objetivos	02
2 - PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E NUCLEARES DO B₄C	03
2.1 - Sistema Boro - Carbono	05
3 - APLICAÇÃO DO B₄C NA ÁREA NUCLEAR	09
3.1 - Absorvedores Nucleares	09
3.2 - Desempenho de Pastilhas de B ₄ C sob Irradiação	12
4 - SINTERIZAÇÃO	18
4.1 - Potencial Termodinâmico	18
4.2 - Estágios da Sinterização	19
4.3 - Mecanismos de Transporte de Massa	22
4.4 - Efeito da Superfície	24
4.5 - Ângulo Diedro	25
5 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA SINTERIZAÇÃO DO B₄C	31
5.1 - Teorias de Sinterização Aplicáveis ao B ₄ C	34
5.1.1 - Considerações Termodinâmicas	35
5.1.2 - Considerações Cinéticas (Coalescimento)	36
5.1.3 - Efeito da Adição de Carbono na Sinterização	37

	Página
6 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
6.1 - Materiais de Partida	40
6.2 - Moagem	40
6.3 - Purificação	42
6.3.1 - Lixiviação com Ácido Clorídrico	42
6.3.2 - Lixiviação com Solução Sulfocrômica	42
6.4 - Técnicas para Caracterização Física e Química dos Materiais	43
6.4.1 - Determinação dos Teores de Carbono e Boro	44
6.5 - Preparação das Amostras para Sinterização	45
6.5.1 - Compactação	45
6.6 - Sinterização	46
6.7 - Análises após Sinterização	46
7 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	49
7.1 - Caracterização Física e Química dos Pós	49
7.1.1 - Caracterização da Resina Fenólica e do PVA	53
7.1.2 - Tamanho de Partícula e Área de Superfície Específica	53
7.2 - Compressibilidade	56
7.3 - Sinterabilidade	60
7.3.1 - Sinterabilidade sem o Uso de Aditivos	60
7.3.2 - Sinterabilidade com Aditivo	63
7.4 - Microestrutura	63
7.4.1 - Sinterizados com Pós de Partida UF45 e F1200	65
7.4.2 - Sinterizados com Pó Moído M	68
7.4.2.1 - Sinterizados com Pó MSS	74
7.4.3 - Sinterizados com Adição de Carbono	79
8 - DISCUSSÃO	84
8.1 - Área de Superfície Específica	84
8.2 - Processo de Coalescimento	85
8.2.1 - Densificação do Material Coalescido	87
8.3 - Efeito do Carbono na Sinterização	89

	Página
9 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	92
9.1 - Conclusões	92
9.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros	93
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 94

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Célula unitária do B_4C /21/.	07
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio do sistema boro - carbono /6, 9/.	08
Figura 3 - Dependência da seção de choque de captura na reação $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ com a energia dos nêutrons /5/.	14
Figura 4 - Distribuição típica da queima de uma pastilha de B_4C sob fluxo de nêutrons térmicos /37/.	14
Figura 5 - Liberação de gás de pastilhas de B_4C em função da densidade e da temperatura /38/.	15
Figura 6 - Mudanças na forma dos poros durante a sinterização /44/.	21
Figura 7 - Esquema de sinterização de duas partículas esféricas de raios "R" com pescoço de raio "X" /43/.	21
Figura 8 - Esquema dos mecanismos de sinterização /48, 49/.	23
Figura 9 - Esquema dos fluxos de átomos e lacunas direcionados por diferentes tipos de curvaturas /44/.	26
a) Fluxos de lacunas e átomos direcionados pela diferença de curvatura entre dois grãos esféricos de tamanhos diferentes.	26
b) Fluxos de lacunas e átomos direcionados pela diferença de curvatura entre dois poros esféricos de tamanhos diferentes.	26
c) Fluxos de lacunas e átomos direcionados pela diferença de curvatura entre superfícies sólidas, convexa e côncava.	26
Figura 10 - Esquema da junção do contorno de grão e poro evidenciando as energias interfaciais ativas e a formação do ângulo diedro " θ " /52 - 54/.	27
Figura 11 - Esquema bidimensional de poros circundados por três grãos com diferentes ângulos diedros /44/.	27
Figura 12 - a) Gráfico da razão " r/ρ " em função do ângulo diedro e do número de coordenação do poro /44/.	29
b) Gráfico do ângulo diedro em função do número de coordenação do poro para a razão " r/ρ " = 0 /44/.	29
Figura 13 - Condições de estabilidade para o poro em função da razão do diâmetro do poro e do grão para a razão " r/ρ " = 0 /44/.	30

	Página
Figura 14 - Esquema de três estágios do processo de coalescimento de um pó compactado como resultado do transporte por superfície /83/.	38
Figura 15 - Esquema do moinho tipo atritor (Netsch modelo 075).	41
Figura 16 - Esquema do ciclo de tratamento térmico para a etapa de sinterização.	48
Figura 17 - Difratoograma de raios X do pó UF45.	51
Figura 18 - Difratoograma de raios X do pó F1200.	51
Figura 19 - Difratoograma de raios X do pó M.	52
Figura 20 - Difratoograma de raios X do pó MSS.	52
Figura 21 - Curva da análise termogravimétrica da resina fenólica THOR MD278.	54
Figura 22 - Curva da análise termogravimétrica do PVA.	54
Figura 23 - Distribuição de tamanho de partículas do pó UF45.	55
Figura 24 - Distribuição de tamanho de partículas dos pós F1200, M e MSS.	55
Figura 25 - Morfologia das partículas do pó UF45, MEV.	57
Figura 26 - Morfologia das partículas do pó F1200, MEV.	57
Figura 27 - Morfologia das partículas do pó M, MEV.	58
Figura 28 - Morfologia das partículas do pó MSS, MEV.	58
Figura 29 - Curva de densidade a verde versus pressão de compactação para os pós UF45, F1200 e M.	59
Figura 30 - Curva da densidade do sinterizado versus densidade a verde para diversas temperaturas de sinterização do material UF45.	61
Figura 31 - Curva de densidade do sinterizado versus densidade a verde para diversas temperaturas de sinterização do material F1200.	61
Figura 32 - Curva de densidade do sinterizado versus densidade a verde para diversas temperaturas de sinterização do material M.	62
Figura 33 - Curva de densidade do sinterizado versus teor de carbono adicionado para o material F1200 em diversas temperaturas.	64
Figura 34 - Curva de densidade do sinterizado versus teor de carbono adicionado para o material M em diversas temperaturas.	64
Figura 35 - a) Superfície de fratura do UF45 sinterizado a 2250°C, MEV. b) Superfície de fratura do UF45 sinterizado a 2250°C, MEV, evidenciando a formação de pescoços.	66
Figura 36 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 2250°C, MEV.	67
Figura 37 - Micrografia ótica do F1200 sinterizado a 2250°C.	67
Figura 38 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 1300°C, MEV.	69

	Página
Figura 39 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 1500°C, MEV.	69
Figura 40 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 1800°C, MEV.	70
Figura 41 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 2000°C, MEV.	70
Figura 42 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 2200°C, MEV.	71
Figura 43 - Superfície de fratura do M sinterizado a 2250°C, MEV.	71
Figura 44 - a) Micrografia ótica do M sinterizado a 2250°C.	72
b) Micrografia ótica do M sinterizado a 2250°C, com aumento maior.	72
Figura 45 - a) Micrografia ótica do M sinterizado a 2250°C, polido e atacado.	73
b) Micrografia ótica do M sinterizado a 2250°C, polido e atacado, com aumento maior.	73
Figura 46 - Superfície de fratura do M sinterizado a 1500°C, MEV.	75
Figura 47 - Superfície de fratura do M sinterizado a 1800°C, MEV.	75
Figura 48 - Superfície de fratura do M sinterizado a 2000°C, MEV.	76
Figura 49 - Superfície de fratura do M sinterizado a 2100°C, MEV.	76
Figura 50 - Superfície de fratura do M sinterizado a 2200°C, MEV.	77
Figura 51 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 1300°C, MEV.	77
Figura 52 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 1500°C, MEV.	78
Figura 53 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 1800°C, MEV.	78
Figura 54 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 2000°C, MEV.	80
Figura 55 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 2100°C, MEV.	80
Figura 56 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 2200°C, MEV.	81
Figura 57 - Superfície de fratura do M com adição de 3% em peso de carbono sinterizado a 2000°C, MEV.	82
Figura 58 - Superfície de fratura do M com adição de 3% em peso de carbono sinterizado a 2200°C, MEV.	82
Figura 59 - Superfície de fratura do F1200 com adição de 3% em peso de carbono sinterizado a 2000°C, MEV.	83
Figura 60 - Superfície de fratura do F1200 com adição de 3% em peso de carbono sinterizado a 2200°C, MEV.	83

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Principais propriedades físicas do B₄C /1, 3 - 5, 13, 16/.	04
Tabela 2 - Propriedades nucleares dos principais elementos absorvedores de nêutrons/³⁴/.	11
Tabela 3 - Descrição dos pós utilizados.	50
Tabela 4 - Resultados das análises física e química dos pós de B₄C.	50
Tabela 5 - Área de superfície específica e tamanho de partículas dos pós utilizados.	53
Tabela 6 - Densidade a verde obtida com carga de 500MPa.	60
Tabela 7 - Densidade dos sinterizados com o pó tipo MSS.	63

ABREVIATURAS

B.E.T. - método de determinação de área de superfície específica por adsorção gasosa, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller.

COPESP - Coordenadoria para Projetos Especiais - Ministério da Marinha.

DRX - difração de raios X.

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

K - índice de curvatura.

MEV - microscópio eletrônico de varredura.

MOHS - escala de dureza proposta por Mohs.

NMR - "Nuclear Magnetic Resonance", ressonância magnética nuclear.

PWR - "Pressured Water Reactor", reator nuclear de água leve pressurizada.

PVA - álcool polivinílico.

Turbula - equipamento utilizado para homogeneização, mistura de pós.

UHMW PE - "Ultra-High Molecular Weight Polyethylene", polietileno de ultra-alto peso molecular.

UP - ultra puro

W-WRe5% - termopar tungstênio - tungstênio rênio 5%.

Zircaloy - liga a base de zircônio utilizada nos revestimentos de combustíveis nucleares.

γ_{sv} - tensão superficial sólido/vapor.

γ_{cg} - tensão superficial do contorno de grão.

$\Delta\mu$ - diferença de potencial químico.

Unidades:

barn - unidade de medida de seção de choque para reações nucleares (10^{-24}cm^2).

cal - unidade de medida de calor (energia), $1\text{cal} = 4,186\text{ Joules}$.

kg - unidade de medida de massa, quilograma ($1\text{kg} = 1000\text{g}$).

g/cm^3 - unidade de medida de densidade, grama por centímetro cúbico.

l/min - unidade de medida de vazão, litros por minuto.

m^2/g - unidade de medida de área de superfície específica, metro quadrado por grama.

mA/cm^2 - unidade de medida de densidade de corrente, mili-ampere por centímetro quadrado.

Mesh - unidade de medida de malha (rede), número de malhas por polegada quadrada.

MeV - unidade de medida de energia, milhão de elétron-volt, $1\text{MeV} = 10^6\text{elétron-volt}$.

ml - unidade de medida de volume, mililitro, $1\text{ml} = 10^{-3}\text{ litro}$.

mm - unidade de medida de comprimento, milímetro, $1\text{mm} = 10^{-3}\text{m} = 10^{-1}\text{cm}$.

mol - número de Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$.

Pa - unidade de medida de pressão, Pascal, $1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2 = 10\text{dinas/cm}^2$.

ppm ($\mu\text{g/g}$) - unidade de fração, 10^{-6} .

rpm - unidade de medida de rotação, rotações por minuto.

μm - unidade de medida de comprimento, micron, $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{metros}$.

%at - porcentagem atômica.

%DT - porcentagem da densidade teórica.

$^{\circ}\text{C}$ - unidade de medida de temperatura, grau Celsius.

Ωcm - unidade de medida de resistividade elétrica, ohm-cm.

1 - INTRODUÇÃO

O carbeto de boro é um composto cujas ligações químicas são essencialmente covalentes e conseqüentemente conferem ao material propriedades importantes, tais como: elevada dureza, relativa resistência mecânica e alto ponto de fusão ^{/1 - 6/}. Além disso, o carbeto de boro possui baixo peso específico e alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos. Este conjunto de propriedades fazem do carbeto de boro um material de grande importância tecnológica com aplicações diversas. As principais aplicações são ^{/5 - 8/}:

- material absorvedor de nêutrons térmicos em reatores nucleares;
- blindagem contra projéteis;
- material abrasivo na forma de pó;
- componentes resistentes à abrasão.

Mas a utilização do B_4C na forma de peças é limitada devido a dificuldades em obter produtos com densidades próximas à teórica. A sinterização sob pressão (2200°C e 40MPa) é uma maneira de se obter alta densidade, mas este processo é dispendioso e só é empregado com produtos de geometria simples ^{/1, 4, 9/}. Várias outras técnicas possibilitam a obtenção de formas complexas a partir de pós cerâmicos, mas estas utilizam o processo de sinterização sem pressão. Por esta razão é desejável estudar um método de sinterização sem pressão para o carbeto de boro.

O processo de sinterização de várias cerâmicas não óxidas tem sido desenvolvido nos últimos anos. Os materiais de maior interesse neste caso, são os compostos com ligações covalentes formados pelos elementos leves da terceira, quarta e quinta coluna da tabela periódica (por exemplo SiC , Si_3N_4 e AlN). O carbeto de boro faz parte deste grupo e possui propriedades atrativas, conforme descritas acima. Em um passado recente, experiências práticas revelavam que estes materiais eram "não sinterizáveis", descrevendo que os pós compactados exibiam limitada densificação durante a sinterização sem aplicação de pressão. A razão desta dificuldade na densificação não é clara. O uso de aditivos ajuda na densificação, mas muitas questões em relação ao seu comportamento na sinterização se mantêm ^{/9 - 11/}.

Tentativas anteriores para densificação de carbeto de boro de composições próximas ao B_4C , têm mostrado que o material relativamente puro não é sinterizável via técnicas de sinterização sem pressão. Muitos aditivos tem sido identificados como

promovedores da densificação, mas somente o carbono manifesta-se como um prático e efetivo promovedor da densificação.

O presente trabalho direciona-se ao estudo de composições no sistema carbetos de boro - carbono. Uma das vantagens desta escolha é não haver barreiras pela complexidade da fase de equilíbrio e reações químicas que podem surgir em um sistema de multi-componentes, visto que o carbono é um componente do carbetos de boro.

Para este estudo os pós da ESK (Elektroschmelzwerk Kempten GMBH) F1200 e UF45 foram utilizados. O pó F1200 foi moído e lixiviado, obtendo-se pós mais finos e puros. As composições de interesse foram preparadas e tratadas termicamente, variando-se a temperatura para determinar o comportamento da sinterização. Diversas técnicas analíticas foram empregadas para caracterizar o material e deduzir a natureza de seus comportamentos na sinterização e os efeitos dos vários parâmetros.

1.1 - Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é o estudo do processo de sinterização sem pressão do carbetos de boro, com composições próximas ao B_4C , para a obtenção de pastilhas absorvedoras de nêutrons térmicos a serem utilizadas em reatores nucleares.

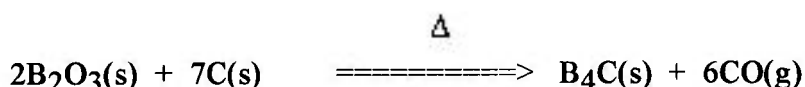
As pastilhas de carbetos de boro utilizadas em reatores térmicos não necessitam de densidades elevadas, em geral menores que 80%DT. Contudo, mesmo para obter pastilhas sinterizadas com estas densidades, altas temperaturas são necessárias. Com o uso de carbono como aditivo, procurou-se atingir densidades maiores a temperaturas menores.

O estudo envolve a observação da densificação e do desenvolvimento da microestrutura do carbetos de boro durante os vários estágios da sinterização. O intuito é determinar o desenvolvimento das etapas que ajudam e impedem a densificação durante o aquecimento. Os parâmetros estudados que influenciam este processo foram:

- Área de superfície específica do pó de B_4C ;
- Pressão de compactação, densidade a verde;
- Composição: quantidade de carbono adicionado;
- Temperatura de sinterização.

2 - PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E NUCLEARES DO B₄C

O pó de carbetto de boro é normalmente produzido a partir da redução carbotérmica do B₂O₃ em fornos a arco ou resistivos. A mistura de óxido de boro e carbono é aquecida a 1500°C, formando somente uma fase sólida. A reação química é dada por:



Este processo apresenta como desvantagens a geração de CO e a grande perda por volatilização do boro, quando altas temperaturas são envolvidas. Existem outros processos alternativos para a obtenção de B₄C. Um deles é a síntese a partir dos elementos a temperaturas acima de 1600°C, permitindo obter um B₄C de alta pureza, mas a um custo elevado e com baixa eficiência. Outro processo não muito utilizado, se dá através da redução magnesiotérmica, com geração de um produto final de uma mistura de MgO e B₄C sólidos /5, 12 - 16/.

Conforme já foi citado, o carbetto de boro apresenta fortes ligações covalentes e estas conferem a ele importantes propriedades físicas, como o alto ponto de fusão e a elevada dureza. A tabela 1 apresenta as principais propriedades do B₄C, das quais pode-se destacar também, a alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos.

Na escala modificada de Mohs, a dureza do B₄C é igual a 12, ou seja, a terceira maior dureza entre os materiais conhecidos, precedido apenas pelo diamante, 15, e pelo nitreto de boro, 14 /3, 5, 11, 17/. A alta dureza e a grande resistência a abrasão permitem que o B₄C seja utilizado como abrasivo e como ferramenta de corte. Além disto, é aplicado na área militar para blindagem balística de aeronaves e em coletes à prova de bala /7, 8/.

O carbetto de boro é muito estável quimicamente, não é dissolvido por ácidos minerais ou por soluções alcalinas de diferentes concentrações. No entanto, este é dissolvido em álcalis fundido. A alta resistência química é decorrência das fortes ligações covalentes entre os átomos /5, 16/.

O carbetto de boro é susceptível à oxidação em altas temperaturas, resultando na formação de B₂O₃ e CO₂. Estudos demonstram que a 600°C começa a ocorrer uma inexpressiva oxidação, e na faixa de 700 a 1000°C, a velocidade da reação aumenta bruscamente. Observa-se que a oxidação ocorre por um período definido e depois cessa, devido provavelmente a formação de uma camada de óxido de boro protetor /3, 16, 18/.

Tabela 1 - Principais propriedades físicas do B_4C /1, 3 - 5, 13, 16/

PROPRIEDADE	VALOR	unidade
Densidade	2,52	g/cm^3
Ponto de fusão	2450	$^{\circ}C$
Ponto de ebulição	> 3500	$^{\circ}C$
Microdureza (Knoop 100g)	2800 a 3000	kg/mm^2
Dureza, escala modifica MOHS	12	---
Resistência a flexão	250 a 350	MPa
Resistência a compressão	2000 a 3000	MPa
Entalpia de formação	-13,8	kcal/mol
Entropia (25 $^{\circ}C$)	6,5	cal/ $^{\circ}C$.mol
Resistividade elétrica (25 $^{\circ}C$)	0,1 a 10	Ωcm
Seção de choque de absorção de nêutrons térmicos	755 ± 2	barns

O carbeto de boro tem sido amplamente utilizado na área nuclear como material absorvedor de nêutrons em consequência da sua alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, 755 ± 2 barns, somado a sua alta estabilidade química e térmica.

2.1 - Sistema Boro - Carbono

A estrutura cristalina do carbeto de boro foi determinada primeiramente por RIDGWAY ^{/19/} e ZHDANOV ^{/20/} e tem sido revista e refinada desde então. RIDGWAY estabeleceu a relação B/C igual a 4 como a composição do carbeto de boro, baseado em medidas físicas e análises químicas. Embora saiba-se que o carbeto de boro pode existir com uma relação B/C diferente de 4, é comum referir-se a este composto em termos da fórmula B_4C .

De acordo com os estudos das análises de raios X feitos por CLARK e HOARD ^{/21/}, a estrutura cristalina do B_4C é romboédrica, com 3 moléculas estequiométricas de B_4C dentro de uma célula unitária, conforme visto na figura 1. A célula unitária é composta por uma cadeia linear de 3 átomos de carbono e um grupo de 12 átomos de "B" nos vértices de um icosaedro regular, sendo desta maneira $B_{12}C_3$, a fórmula molecular do composto. Cada átomo de "B" está ligado a 6 átomos adjacentes, 5 do mesmo grupo icosaedro e um do grupo adjacente. Cada cadeia de "C₃" está ligada a 6 icosaedros, 3 ligados a cada um dos dois átomos de carbono do final da cadeia.

Estudos de ressonância magnética nuclear ("NMR") feitas em um cristal estequiométrico de $B_{12}C_3$, têm mostrado que a posição central da cadeia "C-C-C" é parcialmente ocupada por boro (60% de acordo com SILVER e BRAY ^{/22/}). Usando espectrometria de absorção por infravermelho, THEVENOT ^{/6/} tem confirmado a existência da cadeia "C-B-C" em compostos, tais como: B_4C e $B_{2,52}C$. Desta forma a substituição de átomos de carbono por boro, em solução sólida, ocorre em composições na faixa de $B_{12}C_3$ a $B_{13}C_2$. A possibilidade de substituição dos átomos de boro e carbono, permite ao carbeto de boro se apresentar em várias composições, mantendo a mesma estrutura cristalina romboédrica básica.

A estrutura cristalina do carbeto de boro permite não somente a permuta dos átomos de carbono por boro, mas também a acomodação de átomos extras em posições intersticiais. Esta propriedade possibilita que o carbeto de boro tenha uma ampla faixa de solubilidade, o que causa uma grande controvérsia entre autores a respeito do composto B_4C ^{/5, 6, 21 - 29/}.

No diagrama de equilíbrio do sistema binário boro-carbono, a fase de carbeto de boro existe na faixa de composição de 9 a 24,3%at de carbono, conforme mostrado na

figura 2. Na literatura existem diferentes versões do diagrama, mas com uma boa concordância quanto ao grande desvio da relação B/C igual a 4 para a fase carbetos de boro.

Segundo BOUCHACOURT e THEVENOT ^{/17, 30/} o carbetos de boro funde congruentemente próximo de 2450°C e forma um eutético com a grafita. O ponto peritético foi observado para compostos ricos em boro, temperatura de 2075°C e composições de 0,1 a 1%at de carbono.

Segundo BEAUVY ^{/31/}, o carbetos de boro rico em carbono é limitado pela transformação eutética com a grafita, que ocorre a 2375°C para a concentração de 29%at C. O ponto peritético foi observado para compostos ricos em boro (temperatura de 2075°C e composição de 0,1 a 1%at C).

BOUCHACOURT e THEVENOT ^{/17, 32/} estudaram as dimensões da célula unitária do carbetos de boro em uma faixa de solubilidade de 9 a 20%at C. O estudo cristalográfico mostrou que os parâmetros da célula unitária diminuem regularmente com o aumento do teor de carbono.

Os parâmetros da célula unitária para o carbetos de boro quando a relação B/C é igual 4 é de $a = 5,61\mu\text{m}$ e $c = 12,07\mu\text{m}$ e quando a relação é igual a 7, os parâmetros da célula unitária apresentam valores maiores, $a = 5,67\mu\text{m}$ e $c = 12,19\mu\text{m}$, segundo ALLEN ^{/33/}. Geralmente, a estrutura cristalina do carbetos de boro é também indexada ao sistema romboédrico, cujos parâmetros da célula unitária são $a = 5,19\mu\text{m}$ e $\alpha = 66^{\circ}18'$, para uma razão B/C igual a 4.

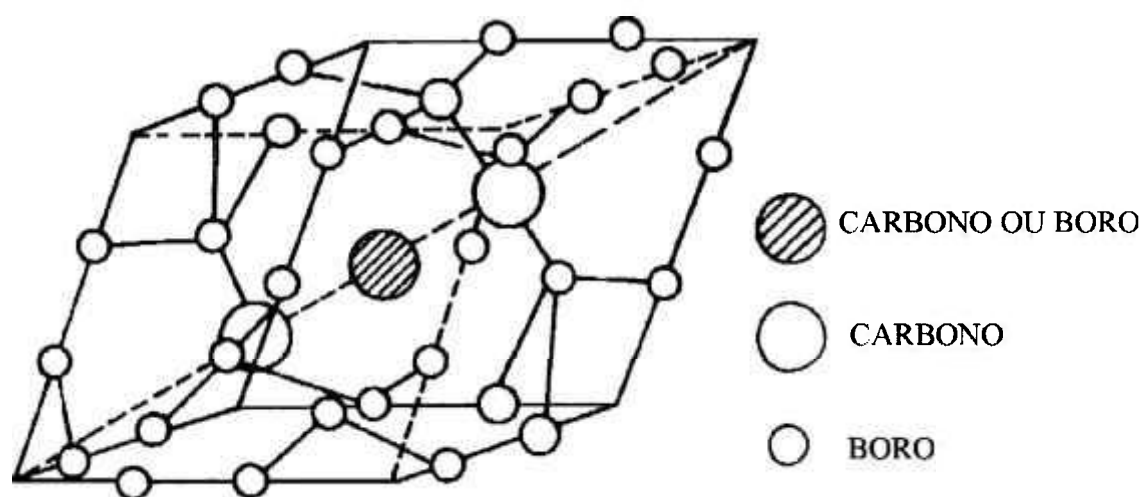


Figura 1 - Célula unitária do B_4C ^{/21/}.

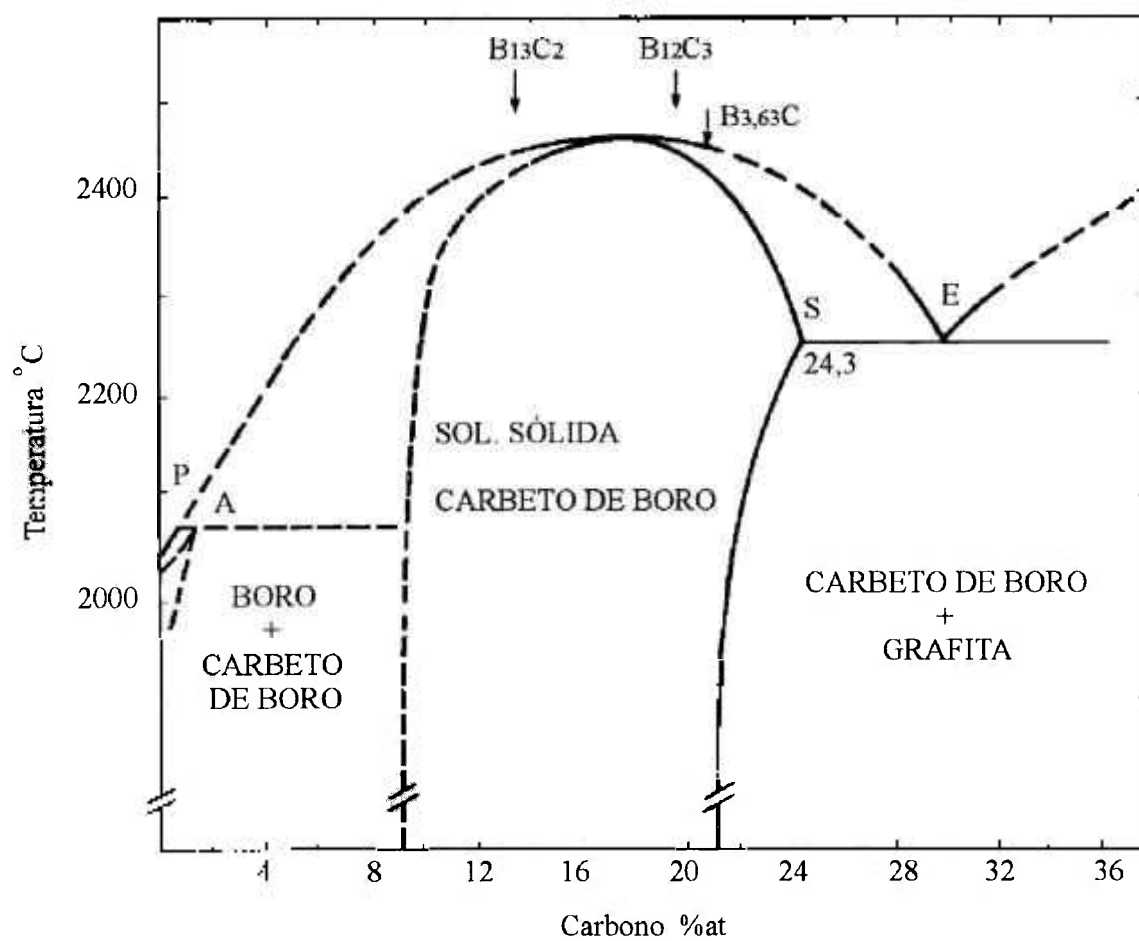


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio do sistema boro - carbono /6, 9/.

3 - APLICAÇÃO DO B_4C NA ÁREA NUCLEAR

3.1 - Absorvedores Nucleares

Os materiais absorvedores de nêutrons são utilizados nos reatores nucleares para controlar a geração de energia, homogeneizar a distribuição de potência no núcleo e compensar o excesso de reatividade ao longo da queima. A principal exigência de um material de controle é que o mesmo possua uma alta probabilidade de absorção de nêutrons sem, no entanto, produzir novos ou adicionais nêutrons como resultado da absorção.

O sistema de controle de um reator nuclear utiliza materiais absorvedores que podem ser empregados como barras de controle, veneno queimável e também como segurança /34 - 36/.

As barras de controle tem como objetivo controlar o reator modificando a reatividade do núcleo através da inserção e retirada do material absorvedor de forma a mudar os níveis de fluxo de nêutrons de acordo com o desejado. Elas propiciam o início de atividade do reator, servem também para modificar a distribuição de potência no núcleo e para compensar o excesso de reatividade. Nos reatores tipo "PWR" as barras de controle são constituídas por varetas dispostas numa configuração do tipo aranha inserida no arranjo do elemento combustível.

O veneno queimável tem por função o controle do excesso de reatividade do reator, principalmente no início da operação. Ao longo da queima do material fissil, o material absorvedor também deve ser queimado, provocando uma compensação de reatividades negativas e positivas. Os materiais utilizados como venenos queimáveis são empregados em componentes definitivos ou podem estar diluídos no próprio combustível.

A função da segurança está relacionada à necessidade de se ter uma reatividade negativa disponível para desligar o reator em qualquer situação de operação, seja normal ou de acidente. Após inserção destes materiais de segurança no núcleo, o reator deve ficar subcrítico com uma margem de reatividade negativa. Os materiais utilizados para esta função podem ser fisicamente idênticos aos de elementos de controle ou podem estar na forma líquida para serem diluídos no refrigerante ou no moderador.

Os critérios de seleção dos materiais absorvedores para uso em sistemas de controle dos reatores são baseados na seção de choque, nos produtos de transmutação, na resistência à corrosão, nas propriedades mecânicas e físicas, no desempenho sob irradiação, na compatibilidade com o revestimento ou refrigerante e no custo (disponibilidade e

facilidade de fabricação). As propriedades físicas de interesse para o projeto são a expansão térmica, o calor específico, a condutividade térmica, o módulo de Young, o índice de Poisson e a resistência mecânica ^{/35/}.

É claro que a principal exigência é a alta probabilidade de absorção de nêutrons do material. Na tabela 2 ^{/34/} temos as propriedades nucleares dos principais elementos absorvedores de nêutrons. Neste caso deve-se levar em consideração a faixa de energia dos nêutrons (térmicos, epitérmicos ou rápidos) pois o material absorvedor deve apresentar uma seção de choque suficientemente alta no espectro de energia de interesse. Contudo, os outros fatores podem tornar limitante o uso do material absorvedor. Uma avaliação destes critérios conduz a um número restrito de materiais que podem ser utilizados como absorvedores de nêutrons em reatores nucleares. Dentre estes destacam-se o boro e seus compostos, a liga prata-índio-cádmio e o háfnio.

Os materiais absorvedores menos utilizados são o európio, o tântalo e o gadolínio. Estes materiais apresentam em geral, altas seções de choque de absorção de nêutrons, contudo apresentam desvantagens em seu uso como: custo elevado, alta reatividade química, instabilidade dimensional após irradiação, produtos de transmutação que reagem com revestimento ou com refrigerante, alta radioatividade e meia vida longa.

Embora o háfnio apresente uma seção de choque de absorção relativamente baixa para nêutrons térmicos, ele tem sido usado em reatores por causa da sua baixa reatividade química. O háfnio natural apresenta seis isótopos com uma seção de choque de absorção de nêutrons térmicos média de 107 barns. A absorção de nêutrons pelo háfnio produz isótopos com alta seção de choque, mantendo a efetividade da absorção dentro do reator. Por isso é usado como elemento de controle. O háfnio é produzido em conjunto com o zircônio e sua obtenção é de custo elevado, o que prejudica o seu uso.

A liga prata-índio-cádmio é utilizada como material de controle na maioria dos reatores de potência comercial em uma composição, em geral, de 80%Ag - 15%In - 5%Cd. Estes elementos isoladamente absorvem nêutrons numa faixa de energia distinta, a combinação na forma de liga metálica apresenta uma maior eficiência na absorção de nêutrons além de compatibilizar as dificuldades de fabricação, uso e propriedades destes elementos quando analisados individualmente.

A seção de choque de absorção de nêutrons térmicos média do boro natural é de 755 ± 2 barns. A principal reação de absorção de nêutrons é dada por:

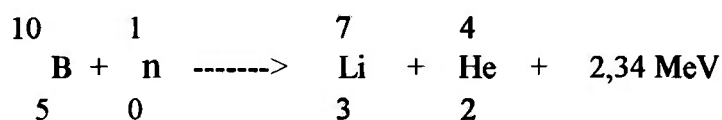
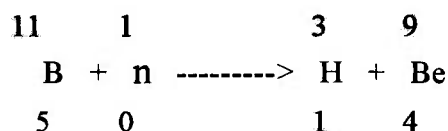
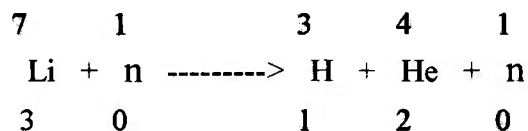
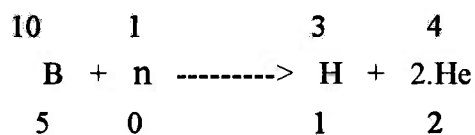


Tabela 2 - Propriedades nucleares dos principais elementos absorvedores de nêutrons ^{34/}

Elemento	Peso Atômico	Abundância do isótopo (%)	Seção de Choque Nêutrons Térmicos (barns)	Reação de Absorção	Isótopo Produzido na Absorção	Seção de Choque do Novo Isótopo (barns)
B	10,82 10	19,8	755 ± 2 3813	n, α	⁷ Li	0,0033±0,002
Ag	107,88 107 109	51,4 48,6	63±1 31±2 87±7	n, γ	¹⁰⁸ Ag ¹⁰⁸ Cd ¹¹⁰ Ag ¹¹⁰ Cd	0,2
Cd	112,41 113	12,3	2450±50 20000±300	n, γ	¹¹⁴ Cd	1,2
In	114,82 113 115	4,3 95,7	196±5 58±13 207±21	n, γ	¹¹⁴ In ¹¹⁴ Sn ¹¹⁶ In ¹¹⁶ Sn	0,006
Eu	152,26 151 153 154 155	47,8 52,2	4300±100 7700±80 450±20 1500±400 14000±4000	n, γ	¹³² Eu ¹⁵⁴ Eu ¹⁵⁵ Eu ¹⁵⁶ Eu ¹⁵⁶ Gd	5500±1500 1500±400 14000±4000
Gd	157,26 155 157	14,73 15,68	46000±2000 61000±5000 240000±12000	n, γ	¹⁵⁶ Gd ¹⁵⁸ Gd	4±2
Hf	175,58 174 176 177 178 179 180	0,2 5,1 18,4 27,1 13,8 35,4	105±5 1500±1000 15±15 380±30 75±10 65±15 14±5	n, γ	¹⁷⁵ Hf ¹⁷⁷ Hf ¹⁷⁸ Hf ¹⁷⁹ Hf ¹⁸⁰ Hf ¹⁸¹ Hf ¹⁸¹ Ta	380±30 75±10 65±15 14±5 21,3±1
Ta	181	100	21±1	n, γ	¹⁸² Ta ¹³² W	17000±2000 20±2

O trítio também é produzido durante a irradiação do boro, porém em uma escala muito menor, segundo as seguintes reações ^{/36/}:



A formação de trítio é muito importante para aplicações em reatores rápidos.

O boro apresenta uma relativa alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos e possui uma baixa atividade após a irradiação. Somado à sua disponibilidade na crosta terrestre e baixo custo (US\$ 30-70/kg ^{/34/}), este material é utilizado em vários tipos de reatores como material de controle, veneno queimável e segurança.

Os elementos gerados, lítio e hélio, não são radioativos, mas o gás hélio pode causar danos ao material quando altas temperaturas de queimas são envolvidas. Este aspecto pode ser minimizado assegurando-se a integridade do encamisamento. Dentre os compostos de boro, o carbeto de boro (B₄C) tem se destacado na tecnologia nuclear devido às suas propriedades, tais como resistência química e alto ponto de fusão ^{/34, 36/}.

3.2 - Desempenho de Pastilhas de B₄C sob Irradiação

A seção de choque de absorção de nêutrons da reação principal ¹⁰B(n,α)⁷Li em função da energia é representada no gráfico da figura 3 ^{/5/}. A absorção de nêutrons do ¹⁰B diminui com o aumento da energia dos nêutrons, proporcionalmente ao inverso da velocidade destes. Esta característica implica em uma diferença significativa entre o comportamento observado em varetas de B₄C sob fluxo de nêutrons térmicos e rápidos. Devido ao menor caminho médio livre dos nêutrons térmicos, a queima em pastilhas de

carbeto de boro com altas densidades se concentra em um pequeno volume próximo à superfície externa do material, enquanto que em reatores rápidos ela se distribui de forma mais homogênea ao longo do raio da vareta. Na figura 4 ^{/37/} é representada uma distribuição típica da queima de uma pastilha de carbeto de boro irradiada sob o fluxo de nêutrons térmicos.

Alguns dos fatores que influenciam no desempenho das pastilhas de carbeto de boro como material absorvedor são a morfologia dos poros e a densidade. Pastilhas com densidades inferiores a 90%DT (% da densidade teórica) apresentam virtualmente apenas porosidade aberta. Esta porosidade aberta diminui rapidamente para as densidades entre 90 e 94%DT, sendo que a partir de 94%DT praticamente toda porosidade é fechada. A porosidade e o desempenho estão correlacionados com a liberação de hélio e inchamento das pastilhas. O hélio gerado na reação principal é responsável pelo inchamento e pelo aumento da pressão interna da vareta absorvedora durante a radiação. Uma vez gerado, o hélio pode se instalar na matriz do carbeto de boro, produzindo nucleação e crescimento de bolhas no interior do material o que provoca o seu inchamento, ou escapar para os contornos de grão, migrando para a porosidade aberta até alcançar o "plenum" da vareta, ocasionando um aumento na pressão interna da vareta.

PITNER e RUSSCHER ^{/38/} irradiaram pós e pastilhas de carbeto de boro natural em reatores térmicos a temperaturas entre 260°C e 650°C. Eles utilizaram pastilhas com densidades de 65 a 99%DT e pós compactados com densidades de 60 a 80%DT. Os valores da liberação de hélio das pastilhas em função da densidade e temperatura são mostrados na figura 5 ^{/38/}. A semelhança na fração de hélio liberado das pastilhas com densidades entre 65 e 80%DT nas temperaturas mais baixas é explicada pelo fato de ambas possuírem porosidade predominantemente aberta e grãos de mesmo tamanho. A liberação de gás das pastilhas com 99%DT mostrou-se elevada, se considerar que estas pastilhas possuem porosidade predominantemente fechada e distância de difusão maiores. Entretanto, exames da integridade superficial destas pastilhas demonstraram uma grande presença de microfissuras após a irradiação, o que provavelmente causa o aumento na taxa de liberação de gases.

Os exames metalográficos das pastilhas com alta densidade 99%DT, irradiadas por PITNER e RUSSCHER ^{/38/}, mostraram que os efeitos da queima se manifestaram intensamente somente próximo à superfície enquanto que a região interna permaneceu intacta. As pastilhas com menor densidade, abaixo de 80%DT, não apresentaram muitas diferenças entre a região central e a superficial. As pastilhas com alta densidade apresentaram rachaduras circunferenciais na interface entre as regiões de alta e baixa queima. Já as pastilhas de baixa densidade apresentaram trincas radiais e circunferenciais de dimensões menores, distribuídas homogêneas ao longo da pastilha.

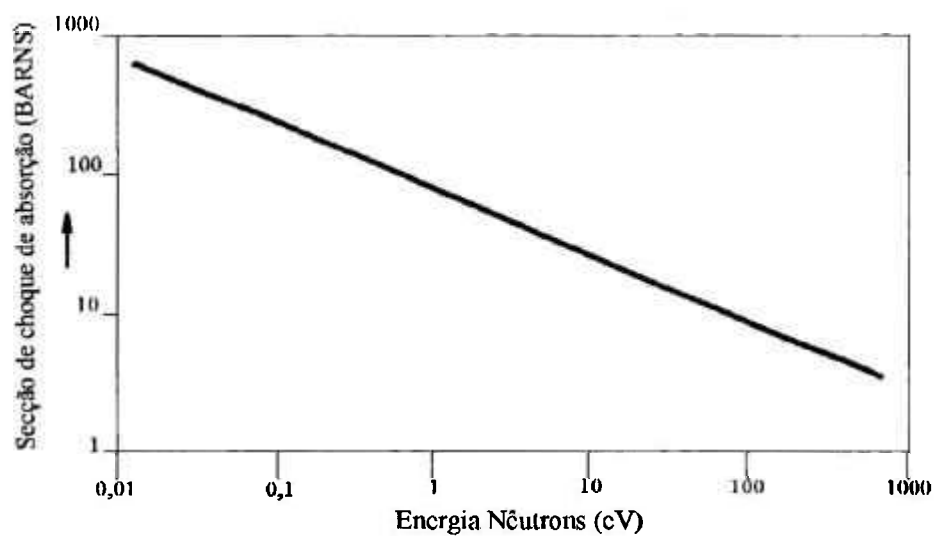


Figura 3 - Dependência da seção de choque de captura na reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ com a energia dos nêutrons ^{/5/}.

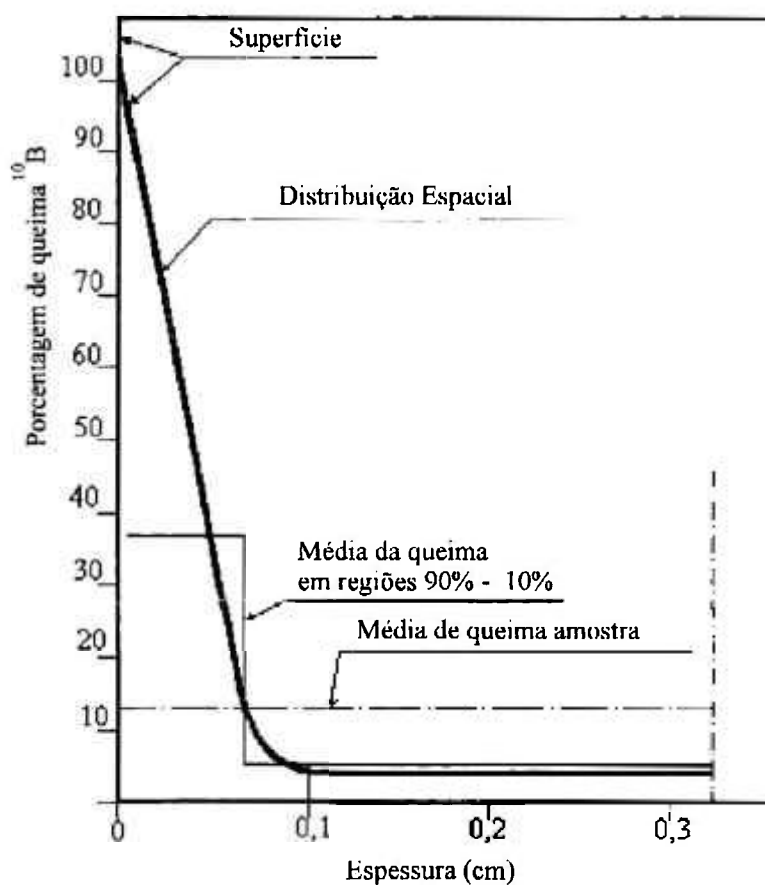


Figura 4 - Distribuição típica da queima de uma pastilha de B_4C sob fluxo de nêutrons térmicos ^{/37/}.

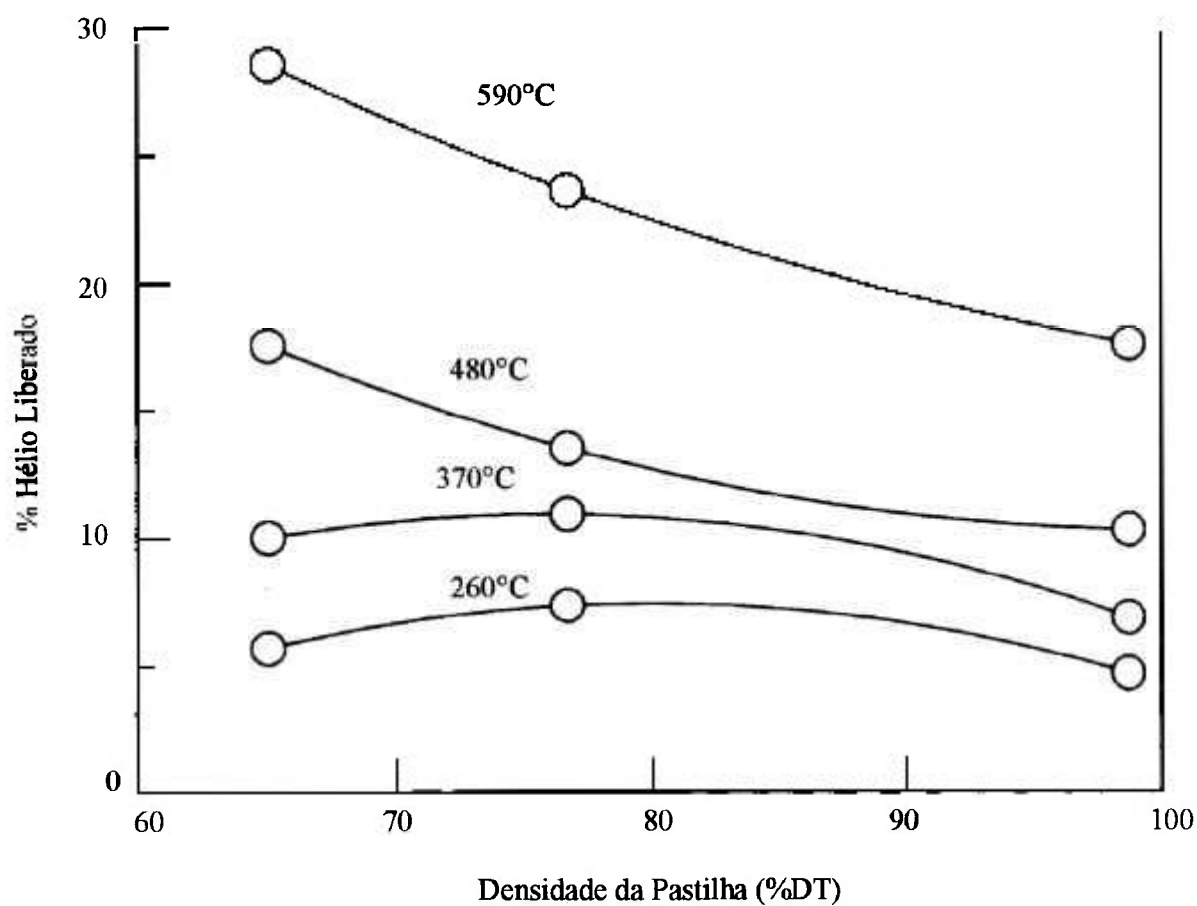


Figura 5 - Liberação de gás de pastilhas de B_4C em função da densidade e da temperatura ^[38].

Os estudos realizados em reatores rápidos para determinar a influência de diversos fatores sobre o desempenho das pastilhas de carbeto de boro como absorvedores, foram mais abrangentes que em reatores térmicos. PITNER ^{/39/} estudou a influência da densidade, do enriquecimento de ^{10}B , do tamanho de grão e da estequiometria (razão B/C) no desempenho de pastilhas de carbeto de boro em reatores rápidos.

Ele observou que a fração de hélio liberado aumenta progressivamente no início da irradiação, diminui em valores intermediários de queima e em seguida aumenta lentamente para queimas superiores a 20% ^{10}B . Este comportamento pode indicar que no início da irradiação os átomos de hélio se difundem rapidamente pela pastilha e são aprisionados em bolhas que começam a nuclear a partir de um determinado valor de queima. Após maior quantidade de queimas, estas bolhas começam a ser impulsionadas pelas tensões que se estabelecem na rede do material.

Sob o fluxo de nêutrons rápidos as variações no enriquecimento de 80 a 99% de ^{10}B não exerceram uma influência significativa no comportamento da liberação de hélio. O tamanho de grão não exerceu nenhuma influência no comportamento da liberação de hélio a 738°C, mas a 830°C a fração de liberação de hélio apresentou uma variação inversamente proporcional ao tamanho de grão.

BASMAJIAN e HOLLENBERG ^{/40, 41/} irradiaram pastilhas de carbeto de boro em reatores rápidos e investigaram a influência da temperatura, do tamanho de grão, da estequiometria (razão B/C) e da presença de impurezas na liberação de gás.

Eles observaram que nas temperaturas de 740°C e 980°C o tamanho de grão exerce pouca influência sobre o comportamento de liberação de hélio e inchamento das pastilhas, enquanto que nas temperaturas de 760°C e 825°C esta influência é mais significativa. De modo geral, notou-se que maior tamanho de grão apresenta maior inchamento. Acredita-se que nas temperaturas muito baixas o hélio liberado permanece nas lacunas da rede cristalina ou em poros muito pequenos, sem exercer tensões no material. Em temperaturas um pouco maiores, o hélio migra para o interior de bolhas ou poros maiores que causam tensões e deformações na rede e são responsáveis pelo inchamento e pelo surgimento de microfissuras na pastilha. Nas temperaturas mais elevadas, o hélio se difunde mais rapidamente para fora da pastilha, aliviando as tensões internas e consequentemente diminuindo as taxas de inchamento.

Em relação ao efeito da estequiometria verificou-se que a presença de boro livre ou razões B/C maiores que 4,0, intensificaram a liberação de gás. Notou-se também que pequenos desvios da estequiometria parecem não influenciar de forma significativa o comportamento de inchamento das pastilhas. Observou-se que a presença de certas impurezas metálicas, como o ferro ou o tungstênio, podem melhorar o desempenho das pastilhas de carbeto de boro, diminuindo a liberação de gases e o inchamento simultaneamente durante a irradiação.

HOFMANN e outros ^{/42/} estudaram a compatibilidade do B_4C com os materiais de revestimento, aço inoxidável 316 e Zircaloy-4. O sistema tubo de aço inoxidável/ B_4C não é termodinamicamente estável e alguma interação química é esperada, mas, sob condições normais de operação, limitada interação química é tolerada. Eles observaram que acima de $1200^{\circ}C$ inicia-se a formação de fases líquidas e acima de $1250^{\circ}C$ há uma completa liquefação. O limite da compatibilidade está entre $1100^{\circ}C$ e $1200^{\circ}C$ com o ponto eutético do sistema $Fe-Fe_2B-Cr-CrB_2$ ^{/34/}. A liquefação no caso do sistema B_4C /Zircaloy-4 foi observada apenas a temperaturas próximas de $1600^{\circ}C$, ou seja $400^{\circ}C$ acima do sistema com aço inoxidável. Nos dois casos a liquefação se dá a temperaturas inferiores ao ponto de fusão dos componentes devido a formação de um eutético.

Em varetas preenchidas com pastilhas de carbetto de boro praticamente não se observou reação da pastilha com o revestimento de aço inoxidável até $815^{\circ}C$. Porém, em varetas com pó compactado, onde o contato do revestimento com o carbetto de boro é maior, foi observada reação a $645^{\circ}C$ ^{/36/}. Nas regiões atingidas pela reação a dureza aumentou consideravelmente, implicando em uma considerável perda de ductilidade. Entretanto, esta reação é considerada insignificante em reatores refrigerados a água, pois a $640^{\circ}C$ a taxa de penetração de carbetto de boro no aço é de aproximadamente $0,025mm/ano$ ^{/36/}.

Nota-se que poucos dados são fornecidos na literatura a respeito da influência das características físicas do carbetto de boro como estequiometria, impurezas e microestrutura no comportamento sob irradiação do B_4C em reatores térmicos. Uma maior quantidade de dados são fornecidos para reatores rápidos, porém é difícil extrapolar esses dados para reatores térmicos, pois as temperaturas de irradiação são de $200^{\circ}C$ a $300^{\circ}C$ mais elevadas, a densidade das pastilhas utilizadas em reatores rápidos são maiores que 90%DT e nos térmicos menores que 80%DT e o refrigerante utilizado nos reatores rápidos, sódio líquido, é mais compatível com o B_4C .

Para reatores tipo PWR são utilizadas varetas absorvedoras com pastilhas sinterizadas de carbetto de boro com densidades entre 70 e 76%DT ^{/36/}. Aparentemente, a escolha desta faixa de densidade permite obter uma queima mais homogênea das pastilhas. Para densidades mais altas os efeitos de queima se manifestam em um pequeno volume, podendo levar a uma alta taxa de queima na periferia da pastilha e, conseqüentemente, a um maior inchamento e maior liberação de gases. Maiores densidades na pastilha podem levar a fragmentação em pequenos pedaços, enquanto pastilhas com menores densidades possuem uma maior resistência à fragmentação, pois uma maior energia de deformação é armazenada antes que a propagação das rachaduras se inicie.

4 - SINTERIZAÇÃO

A compactação dá a forma básica ao material em pó, mas as propriedades resultantes no estado a verde são pouco atrativas. É no processo de sinterização que se inicia de forma mais efetiva a ligação entre as partículas, e as propriedades obtidas são melhores ^{/43/}. As partículas do pó compactado irão se ligar quando aquecidas a temperaturas aproximadamente acima da metade da temperatura absoluta de fusão do material. A este fenômeno chama-se de sinterização. A sinterização pode ser definida como um processo termicamente ativado que consiste na consolidação, possível densificação, recristalização e ligação, obtida por tratamento térmico de pós durante ou após a compactação em temperaturas abaixo do ponto de fusão, e principalmente envolva transporte de matéria em escala atômica.

O processo de sinterização consiste no transporte de matéria por ativação térmica que conduz ao fortalecimento dos contatos entre as partículas, alterando a geometria dos poros e dos grãos e reduzindo os gradientes físico-químicos. As mudanças geométricas que podem ocorrer no aquecimento estão relacionadas com: (1) mudanças na forma e tamanho de grão, (2) mudanças na forma e tamanho dos poros e (3) mudanças no tamanho dos poros.

Para maximizar propriedades tais como resistência mecânica e condutividade térmica na sinterização, é desejável eliminar a porosidade, isto é, que ocorra contração durante na sinterização. Para outras aplicações pode ser desejável aumentar a resistência mecânica mas sem decrescer a permeabilidade, sinterização sem contração. As alterações que podem ocorrer são ilustradas na figura 6 ^{/44/}. Os poros presentes podem mudar de forma, formando canais ou poros esféricos isolados, sem necessariamente mudar de tamanho. O mais comum entretanto é que ambos, forma e tamanho dos poros mudem durante o processo de aquecimento. Normalmente os poros tornam-se mais esféricos em forma e menores em tamanho conforme o aquecimento se processa.

4.1 - Potencial Termodinâmico

O potencial termodinâmico, ou melhor a força motriz ("driving force"), associado ao processo de sinterização é resultante do decréscimo de energia livre do sistema, " δG_s ", manifestada pelo decréscimo de curvaturas superficiais e eliminação de áreas superficiais ^{/45 - 47/}.

$$\delta G_s = \delta \int \gamma_{sv} \cdot dA_{sv} + \delta \int \gamma_{cg} \cdot dA_{cg}$$

onde:

- A_{sv} : área da superfície livre;
- A_{cg} : área do contorno de grão;
- γ_{sv} : energia interfacial sólido-vapor;
- γ_{cg} : energia interfacial do contorno de grão.

A interface sólido-vapor associada ao pó, implica em um excesso de energia. Em temperaturas suficientemente altas, o fluxo de massa por processo de difusão, tal como pelo reticulado, torna-se significativo. Em uma escala atômica, o movimento de um átomo para a região do contato entre as partículas, ou melhor, do pescoço, é favorável desde que este reduza a superfície sólido-vapor (" A_{sv} ") e decresça a energia livre do sistema. Este movimento normalmente se dá com a formação de uma superfície sólido-sólido (" A_{cg} "), mas esta é em geral uma interface de menor energia comparada com a interface sólido-vapor. O decréscimo líquido de energia livre que ocorre em uma partícula de tamanho de 1 μm corresponde a energia de aproximadamente 1 cal/g ^{/44/}.

O sistema pode reduzir " A_{sv} " com a eliminação ou contração de poros, o qual resulta em densificação, conforme descrito anteriormente. Entretanto, outros processos envolvendo modificação da microestrutura podem reduzir a energia livre do sistema sem ocorrer a densificação. Por exemplo, o alisamento das superfícies ou o crescimento de grãos podem reduzir " G_s " sem remover qualquer porosidade. Esta é uma importante consideração para pós compactados e sinterizados de B_4C onde significantes mudanças morfológicas ocorrem sem apreciável densificação.

4.2 - Estágios da Sinterização

Os pesquisadores consideram atualmente três estágios de sinterização, separados segundo a forma geométrica característica assumida pela porosidade ^{/43, 48 - 51/}. Não existe uma distinção clara entre os estágios de sinterização. Em geral, o estágio inicial corresponde a uma microestrutura com grandes gradientes de curvaturas, o tamanho do pescoço e a contração são pequenos e o tamanho de grão é menor que o tamanho de partícula inicial. No estágio intermediário, os poros são arredondados, mas na sua maioria interligados. A densidade é menor que aproximadamente 92%DT e o crescimento de grão pode ocorrer. No estágio final os poros são esféricos e fechados, então a área de superfície

exposta é desprezível. A densidade no estágio final excede 92%DT e o crescimento de grão torna-se evidente.

a) Estágio inicial

Nesta etapa as partículas individuais permanecem praticamente inalteradas e unidas pelos pescoços crescidos, ou seja, inicia-se a formação do contorno de grão entre as partículas. A razão entre "X/R", figura 7, não é maior que 0,3. Os centros das partículas aproximam-se ligeiramente, ocorrendo uma contração inferior a 5%, fazendo com que ocorra um decréscimo na atividade superficial. Durante esta etapa a cinética é dominada pelo gradiente de curvatura aguda, localizada próxima a região entre partículas. A estrutura dos poros é aberta e totalmente interconectada, e a forma dos poros não é arredondada.

b) Estágio intermediário

Neste estágio a estrutura dos poros é mais arredondada. Os poros estão interconectados e possuem uma estrutura cilíndrica. O pescoço está suficientemente crescido e o ponto de atenção muda do crescimento do pescoço entre partículas para a estrutura poro-grão. Os principais desenvolvimentos das propriedades dos pós compactados ocorrem nesta etapa. Somente 5 a 10% da porosidade permanece e o corpo sofre uma retração volumétrica de até 30%. A força motriz é a energia interfacial, incluindo o contorno dos grãos. É comum o crescimento do grão ocorrer em algum momento do estágio intermediário, como consequência o poro se move ou pode se separar do contorno. Os contornos de grão são muito importantes para conseguir-se uma alta taxa de densificação, o isolamento dos poros e o crescimento dos grãos são desfavoráveis para este evento.

c) Estágio final

Considera-se neste estágio que a diminuição da energia superficial ocorra com os poros tomando a forma esférica e posicionando-se nos vértices ou no interior dos grãos. Com a contração do corpo, a forma cilíndrica torna-se instável a aproximadamente 8%. Neste ponto os poros cilíndricos colapsam, tornam-se esféricos. Em muitos casos ocorre o crescimento dos grãos, fazendo com que os poros se isolem no interior dos grãos, separando-se dos contornos de grãos e consequentemente diminuindo drasticamente a velocidade de densificação. O surgimento de poros esféricos e isolados são sinais do início do estágio final da sinterização. A cinética é lenta e o potencial termodinâmico se restringe a eliminação das áreas interfaciais poro-sólido.

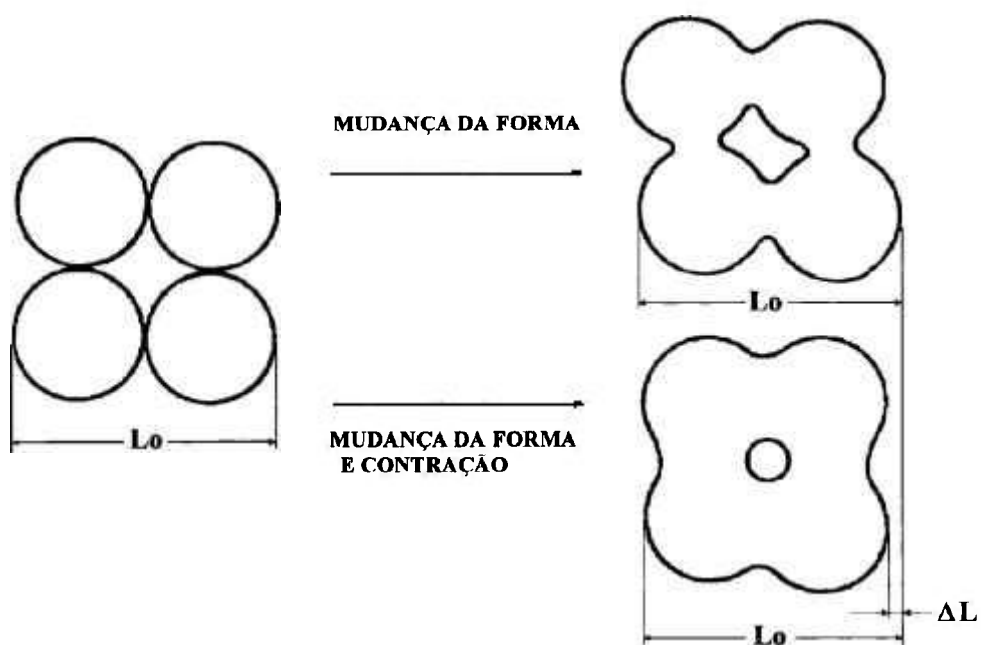


Figura 6 - Mudanças na forma dos poros durante a sinterização ^{/44/}.

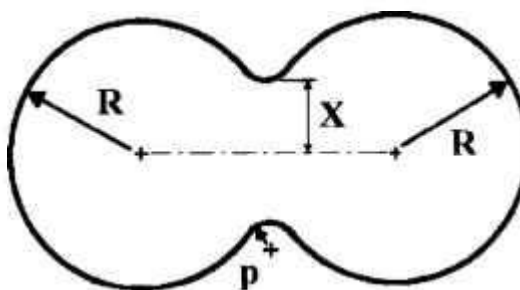


Figura 7 - Esquema de sinterização de duas partículas esféricas de raios "R" com pescoço de raio "X" ^{/43/}.

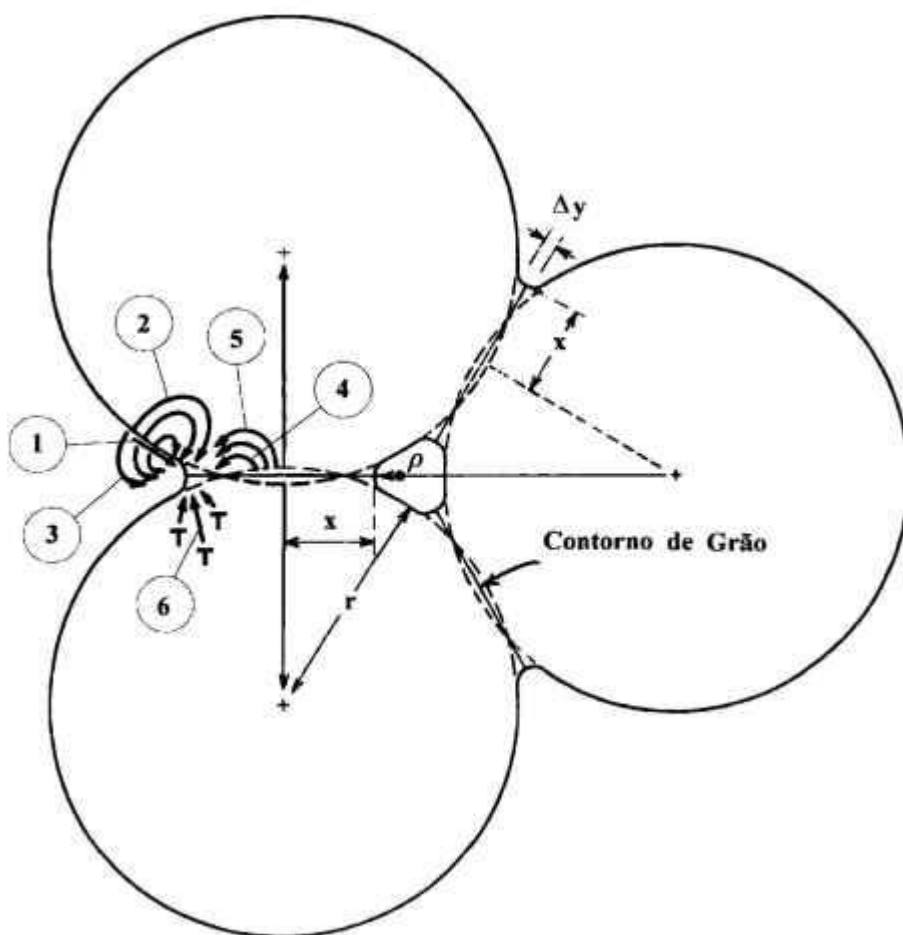
4.3 - Mecanismos de Transporte de Massa

O excesso de energia de superfície fornece o potencial termodinâmico para o transporte de material durante a sinterização levando a diminuição de energia de superfície. A energia de superfície dos sólidos é muito mais complexa do que a energia de superfície dos líquidos. A tensão superficial dos sólidos é de modo geral anisotrópica. Isto resulta que o mínimo de energia superficial não é representado por uma esfera, mas por várias facetas com vários vértices e arestas bem pronunciadas. Entretanto, esta anisotropia é decrescida a temperaturas suficientemente altas, produzindo superfícies mais arredondadas.

A grande maioria dos modelos de sinterização são baseados na hipótese da isotropia das energias superficiais e do coeficiente de difusão. Esta não é a única hipótese trivial e desta forma, quando se aplica modelos para interpretação da sinterização em casos reais encontram-se sérias dificuldades. Assim sendo, toda a interpretação mecanicista dos dados de sinterização de pós compactados reais deve ser feita com grande cautela, particularmente para materiais cerâmicos, onde a anisotropia tende a ser maior que nos metais. No entanto, a hipótese da isotropia da tensão superficial e do coeficiente de difusão parece funcionar muito bem para compactos simples.

Na análise dos mecanismos de transporte de material durante a sinterização deve-se considerar os possíveis caminhos, fontes e sorvedouro de material. Adotando-se o modelo de partículas esféricas em contato, os mecanismos de transporte de matérias que atuam no crescimento do pescoço durante o processo de sinterização são apresentados com maiores detalhes na figura 8. Há basicamente seis mecanismos possíveis para transporte de massa na sinterização de duas esferas ^{/48, 49/}. Verifica-se que todos os mecanismos levam a um crescimento do pescoço, mas somente os mecanismos 4, 5 e 6 levam a contração, a densificação, pois o material não é originário da superfície. Por outro lado, no mecanismo de difusão através do contorno de grão, a massa origina-se no próprio contorno e acaba por se depositar na intersecção com a superfície do pescoço. Para que o processo continue é necessário que se mantenha o gradiente de concentração positivo. Isto somente é possível através de uma redistribuição superficial da massa que chega a intersecção do contorno de grão com a superfície do pescoço. Portanto o mecanismo de difusão através do contorno de grão se dá em dois estágios consecutivos de difusão de matéria, através do contorno de grão seguido de uma redistribuição superficial.

Dependendo das condições de sinterização é muito comum a competição de dois ou mais mecanismos. A difusão por superfície normalmente é mais efetiva para baixas temperaturas, enquanto que a difusão volumétrica através do contorno de grão contribui mais para altas temperaturas.



Mecanismo	Transporte	Fonte	Sorvedouro.
1	difusão superficial	superficial	pescoço
2	difusão pelo reticulado	superficial	pescoço
3	vaporização-condensação	superficial	pescoço
4	difusão pelo contorno de grão	contorno de grão	pescoço
5	difusão pelo reticulado	contorno de grão	pescoço
6	difusão pelo reticulado	discordância	pescoço

Figura 8 - Esquema dos mecanismos de sinterização /48, 49/.

4.4 - Efeito da Superfície

O transporte de massa entre pontos será impulsionado e direcionado pelos gradientes de potenciais químicos os quais, por sua vez, podem surgir de gradientes de curvaturas das superfícies. A curvatura "K" (figura 9) é definida aqui como negativa para um objeto sólido esférico (superfície convexa) e positiva para uma superfície côncava. O valor absoluto de "K" aumenta conforme o raio de curvatura decresce ^{/44/}. Então, um átomo de uma superfície de uma pequena esfera sólida terá maior potencial químico do que um átomo em uma superfície de uma grande esfera, se as respectivas energias interfaciais sólido-vapor não forem diferentes. Há um potencial termodinâmico para os átomos se moverem da menor para a maior esfera. A tendência para consumir os pequenos grãos em detrimento dos maiores em microestruturas, isto é, crescimento de grão, tem sido exposta de várias maneiras. Pelo mesmo argumento uma superfície convexa irá fornecer átomos para a superfície de uma curvatura côncava.

Em uma escala atômica, a superfície curva faz com que o perfil desta tenha muitos degraus. Em uma superfície convexa há um excesso de átomos na borda que faz diminuir as ligações com os seus vizinhos mais do que em uma superfície plana. Consequentemente tais seguimentos de superfície tem uma alta energia por átomo que é refletida em um aumento na tendência de deixar a superfície, isto é, um aumento no potencial químico (" $\Delta\mu$ "). Em superfícies côncavas o contrário é aplicado. Há um excesso de átomos no pé dos degraus (em cantos), fazendo com que haja mais ligações com seus vizinhos do que em uma superfície plana. Tais segmentos das superfícies tem em média menos energia e então um menor potencial químico. Em uma situação dinâmica, quando o transporte de massa ocorre, mais átomos irão deixar os segmentos de superfície convexa do que seus segmentos de superfície côncava e irá resultar num fluxo líquido de massa na direção do gradiente do potencial químico.

Em essência os segmentos convexos tendem a avançar sobre seu centro de curvatura e a superfície côncava a retroceder. A curvatura macroscópica de uma superfície é simplesmente a contribuição dos caracteres atômicos e fornece um meio para descrever as energias das superfícies. O fluxo de massa resultante reflete a tendência do sistema de reduzir a energia interfacial.

Como uma consequência do transporte de massa, lacunas irão migrar em direção oposta. O fluxo de lacunas em presença de gradientes de curvatura pode ser considerado de uma maneira similar ao aplicado ao átomo. Os poros atuam como fontes de lacunas, tais que as lacunas são úteis na interface poro-sólido. De uma forma simples, a diferença de potencial químico e o fluxo de lacunas são o reverso dos aplicados em átomos. A curvatura de um poro esférico é negativo com relação as lacunas, embora a superfície do sólido limitante do poro terá uma curvatura positiva com relação aos átomos. Baseado nos

gradientes de curvatura pode ser mostrado que grandes poros esféricos podem crescer em detrimento dos poros esféricos menores. Isto pode ser considerado também a partir do ponto de vista do fluxo de massa ou do fluxo de lacunas.

Fluxos de lacunas e átomos são mostrados para situações ideais onde os gradientes de curvatura existem, figura 9. Assume-se que " γ_{sv} " é constante, outras influências no potencial químico são desprezadas e que algum meio de transporte é utilizado entre as superfícies. O sinal e as relativas magnitudes das curvaturas e as diferenças de potencial químico são também indicadas. Os subscritos referem-se s quantidades associadas com massa ou átomo ("m") e lacunas ("l").

4.5 - Ângulo Diedro

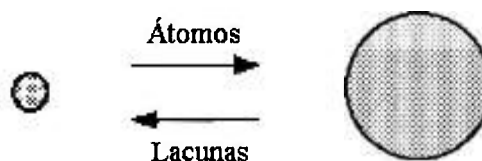
A interface de dois grãos encontra uma configuração de equilíbrio determinada pelas energias superficiais. O equilíbrio pode ser atingido após um tempo suficiente a uma temperatura elevada. A temperatura deve ser elevada o suficiente para que a mobilidade atômica ou transferência de vapor possa ocorrer. O equilíbrio entre a energia do contorno de grão e a energia da superfície de um poro é dada como visto na figura 10 /52 - 54/. O ângulo diedro " θ ", formado na junção do contorno de grão e a superfície do poro são relacionados com a razão de energia do contorno de grão " γ_{cg} " e a energia da interface sólido-vapor " γ_{sv} ", pela equação de Young:

$$\gamma_{cg} = 2\gamma_{sv}\cos\theta/2 \implies \gamma_{cg}/\gamma_{sv} = 2\cos\theta/2$$

Para um único cristal tendendo ao estado de equilíbrio é de se esperar que este possua uma superfície continuamente lisa ou facetada. A introdução de um contorno de grão cria uma descontinuidade no contorno da superfície na forma de uma cunha ("groove"). Então, fendas deste tipo são normalmente formadas em amostras policristalinas aquecidas a temperaturas elevadas, e esta forma de ataque térmico tem sido observada em muitos sistemas. A razão das energias do contorno de grão e da superfície pode ser determinada pela medida do ângulo diedro. A intensidade ("agudeza") da cunha dependerá do ângulo diedro, menores ângulos diedros irão produzir cunhas mais agudas.

Sempre que a razão " γ_{cg}/γ_{sv} " exceder um certo valor crítico, a energia disponível para expandir os contornos de grãos durante o aquecimento de um pó compactado será insuficiente e o material pode não densificar. Quando " θ " é menor que 60° (figura 11a) para o caso de um poro cercado por três grãos, a superfície do grão será

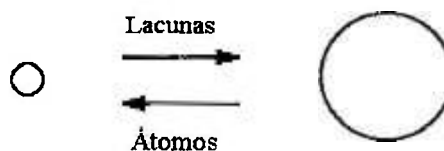
Grãos Esféricos



valores elevados: $-K_m$ e $+\Delta\mu_m$ $+K_l$ e $-\Delta\mu_l$
 valores baixos: $+K_l$ e $-\Delta\mu_l$ $-K_m$ e $+\Delta\mu_m$

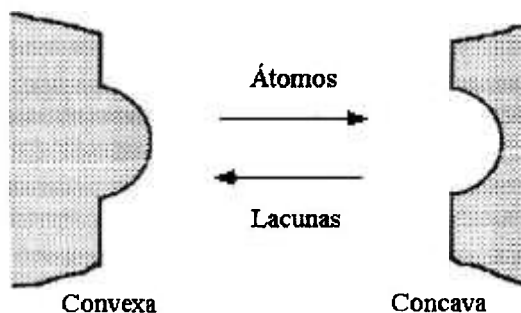
a) Fluxos de lacunas e átomos direcionados pela diferença de curvatura entre dois grãos esféricos de tamanhos diferentes.

Poros Esféricos



valores elevados: $+K_m$ e $-\Delta\mu_m$ $+K_l$ e $-\Delta\mu_l$
 valores baixos: $+K_l$ e $-\Delta\mu_l$ $+K_m$ e $-\Delta\mu_m$

b) Fluxos de lacunas e átomos direcionados pela diferença de curvatura entre dois poros esféricos de tamanhos diferentes.



valores elevados: $-K_m$ e $+\Delta\mu_m$ $+K_l$ e $-\Delta\mu_l$
 valores baixos: $+K_l$ e $-\Delta\mu_l$ $-K_m$ e $+\Delta\mu_m$

c) Fluxos de lacunas e átomos direcionados pela diferença de curvatura entre superfícies sólidas, convexa e côncava.

Figura 9 - Esquema dos fluxos de átomos e lacunas direcionados por diferentes tipos de curvaturas

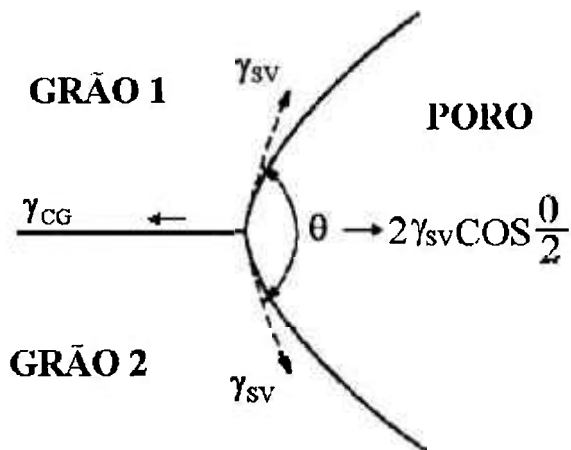


Figura 10 - Esquema da junção do contorno de grão e poro evidenciando as energias interfaciais ativas e a formação do ângulo diedro " θ " /52 - 54/.

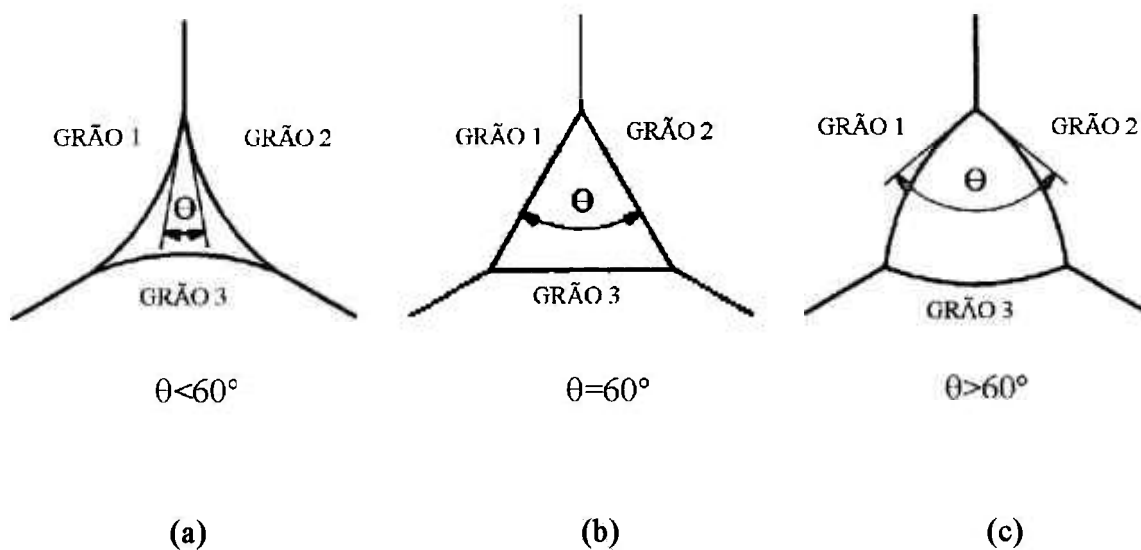


Figura 11 - Esquema bidimensional de poros circundados por três grãos com diferentes ângulos diedros /44/.

convexa e o fluxo de massa tenderá a mover a curvatura para o centro do grão. Consequentemente este poro tenderá a não se contrair e até mesmo a crescer. Ao contrário, quando " θ " é maior que 60° a superfície do grão será côncava (figura 11c) e o poro contrai, podendo efetivar a sinterização. Em cada caso a tendência será de aproximação da condição de equilíbrio com respeito a curvatura local, a qual define a estabilidade do poro neste modelo.

Para um número de coordenação maior, ou seja, mais grãos em volta de um poro, a condição para contração do poro é diferente e ângulos diedros maiores são necessários para que o poro se contraia /44, 52, 55/. Seja " r " o raio de uma circunferência que circunscreve um poro cercado por grãos e " ρ " o raio de curvatura da superfície do poro, a razão " r/ρ " depende do ângulo diedro e do número de grãos que circundam o poro (número de coordenação) conforme visto na figura 12a. Quando " r/ρ " decresce para zero, as interfaces são planas e não há tendência para contração. Quando " r/ρ " é negativa, o poro tende a crescer. Isto é melhor ilustrado na figura 12b.

Considere agora uma estrutura com tamanho de grão uniforme, a forma para preenchimento dos espaços vazios é um tetradodecaedro com 14 grãos ao redor. A partir de uma relação aproximada entre o número de coordenação e a razão entre o diâmetro do poro e do grão, pode-se desenvolver uma relação para estabilidade do poro como uma função do ângulo diedro e a razão do tamanho do poro e do grão, como mostrado na figura 13. A partir desta figura pode-se compreender melhor porque poros grandes presentes em um pó mal compactado, não somente se mantém estáveis como crescem.

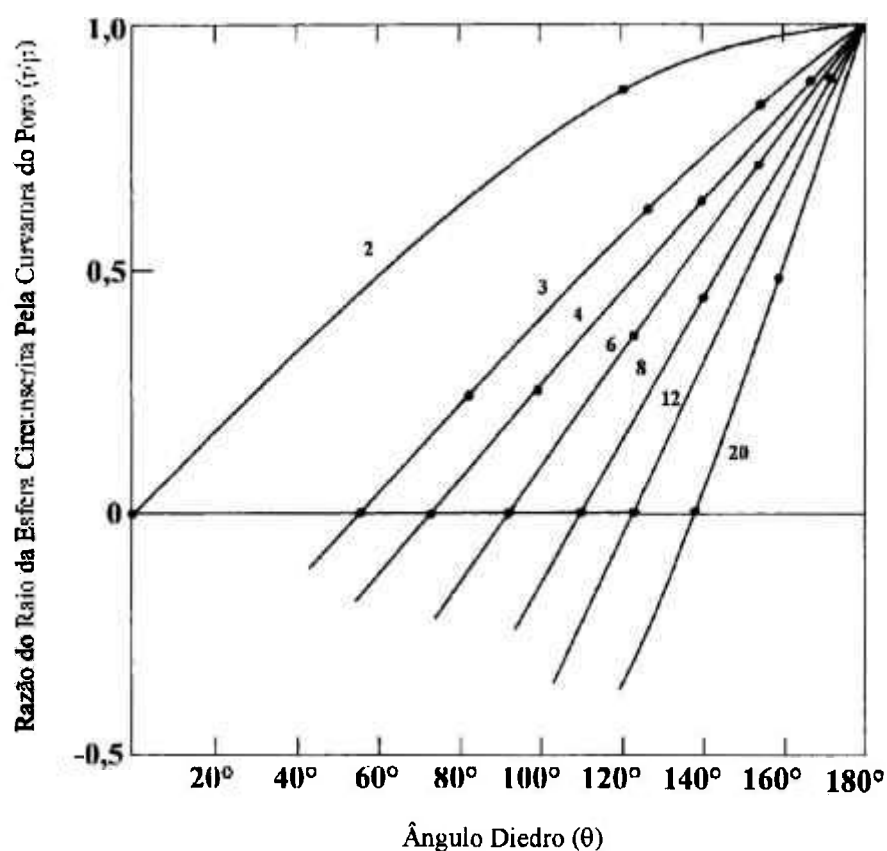


Figura 12a - Gráfico da razão " r/ρ " em função do ângulo diedro e do número de coordenação do poro ^{/44/}.

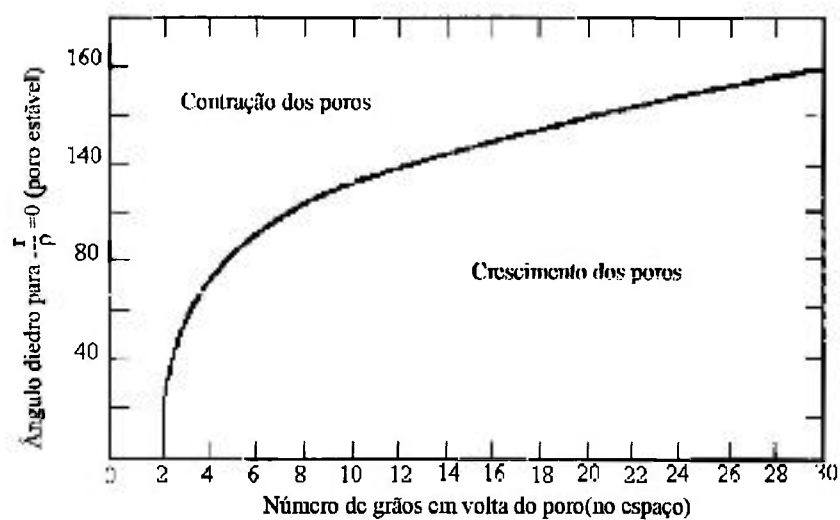


Figura 12b - Gráfico do ângulo diedro em função do número de coordenação do poro para a razão " r/ρ " = 0 ^{/44/}.

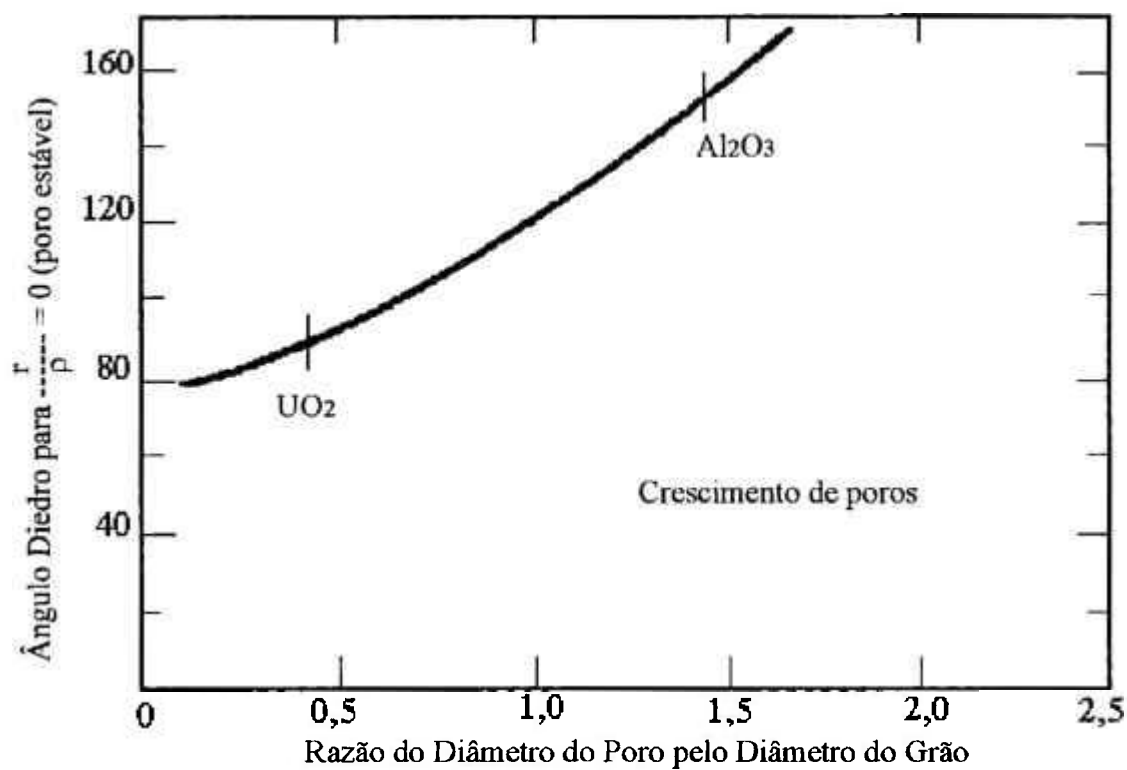


Figura 13 - Condições de estabilidade para o poro em função da razão do diâmetro do poro e do grão para a relação " r/ρ " = 0 /44/.

5 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA SINTERIZAÇÃO DO B_4C

A utilização de carbetos de boro é limitada devido principalmente a dificuldade de densificação. As fortes ligações covalentes presentes entre os átomos do composto fazem com que este apresente um baixo coeficiente de difusão e consequentemente baixa taxa de densificação. Para obtenção de produtos de carbetos de boro com alta densidade, utiliza-se o método de prensagem a quente em moldes de grafite a temperaturas de 2000°C ou maiores e pressões de 30 a 40 MPa. Estudos de prensagem a quente demonstram que a temperaturas próximas de 2100°C é em geral suficiente para obter produtos de carbetos de boro com densidade acima de 95%DT. Contudo tal técnica tem como desvantagem, além dos altos custos, as limitações geométricas das peças.

As tentativas realizadas para a sinterização do carbetos de boro sem o uso de pressão tem tido sucesso limitado ^{/1 - 3, 11, 56 - 65/}. Em 1958 ADLASSING ^{/56/} demonstrou que utilizando temperaturas de 2250-2300°C por 1 a 2 horas, somente moderada densidade poderia ser obtida (80 a 87%DT) e com resistência a flexão de 50-100 N/mm². A fim de obter produtos com densidades superiores e com resistência a flexão acima de 200 N/mm², foi necessário usar altas temperaturas que causavam a fusão superficial.

Nos anos 70, KISLYI e GRABCHUK ^{/60, 61, 66/} mostraram que pós finos de carbetos de boro (área de superfície específica de 3-4 m²/g) com composição próxima a estequiométrica do B_4C , poderiam ser densificados somente em altas temperaturas. Densidades superiores a 90%DT foram obtidas somente a temperaturas próximas a temperatura de fusão, isto é, próximas a 2300°C. Os pós utilizados apresentavam carbono em excesso em relação a composição do B_4C e outras impurezas tais como: de 0,1 a 1% de Si, Fe e Al. Outras observações foram feitas com relação ao comportamento da sinterização deste carbetos. Pós finos com área de superfície específica de 3,2 m²/g apresentaram maior densificação do que pós relativamente grossos, com área de superfície específica de 0,7 m²/g. Pós com altos teores de impureza e carbono sinterizavam com maior facilidade, pois de acordo com eles o processo de sinterização é facilitado pela formação de fase líquida de Si e Fe acima de 1400°C. Encontraram que o alumínio interage com o B_4C formando um carbetos o qual é intensamente sublimado em vácuo, e concluíram que esta interação modificava a composição química do carbetos, provocando a formação de lacunas na estrutura, as quais ajudam no processo de difusão e consequentemente na densificação. Observaram também, a evaporação do boro em temperaturas acima de 1500°C o qual, segundo eles, também contribui para formação de lacunas estruturais. Observou-se que o

crescimento de grão é inibido pela precipitação de carbono livre entre os grãos. Notou-se o crescimento de grão em carbetos de boro sinterizados sob pressão a temperaturas acima de 2100°C, sendo este acompanhado por grande densidade de maclas.

O uso de aditivos tem sido proposto para ajudar na densificação de carbetos de boro, mas grandes quantidades tem sido necessárias com perdas de algumas propriedades do material /1, 9, 11, 13, 67 - 69/. GRESKOVICH e outros /70/ adicionaram 1,5% de Be₂C e SiC e obtiveram produtos com densidade correspondente a 94%DT, a temperaturas de 2300°C. Contudo a microestrutura resultante era composta de grãos grandes (maiores que 100µm) e havia a indicação de formação de fase líquida.

STIBBS e outros /71/ propuseram a adição de 5-10% em peso de Al, Mg ou TiB₂ para obter produtos com densidade maior que 99%DT a temperaturas entre 2150 e 2250°C.

LANGE e MUNIR /52, 68/ adicionaram 10% em peso de AlF₃, Ni, Fe e Cu. Eles acreditavam inicialmente que o AlF₃ adicionado formaria uma fina camada nas partículas do pó de B₄C, o qual aumentaria a difusão pelo contorno de grão produzindo um aumento na velocidade da densificação, depois este sublimaria deixando o produto puro. Mas grande quantidade de Al incorporou ao reticulado do B₄C.

PROCHAZKA /72/ observou limitada densificação no pó de B₄C submicrom (16,1m²/g) a temperatura de 2260°C, mas ele conseguiu uma densificação mais significativa com a adição de 1,6% em peso de Be₂C (94%DT a 2200°C).

Em 1977, SCHWETZ e VOGT /2, 59/ obtiveram bons resultados com a sinterização de pó de carbetos de boro de tamanho submicrom com adição de carbono. Os pós submicrons (área de superfície específica de 5,2 a 28,1m²/g) obtidos a partir da moagem e purificados por via úmida, foram preparados com resina fenólica (precursor de carbono) prensados e sinterizados a temperaturas de 2050-2250°C. Foram obtidas densidades maiores que 95%DT e com tamanho de grão pequeno. A melhor adição de carbono encontrado foi de aproximadamente 3% em peso. Comparou-se a microestrutura do material sinterizado com adição de carbono e sem adição. O material sem adição desenvolveu uma microestrutura com grandes poros intercalados e com pouca resistência mecânica, o que confirma os dados obtidos por ADLASSING /56/. Contudo o material com adição apresentou poros fechados e com uma distribuição estreita de tamanho de poros. Verificou-se também a existência de partículas de segunda fase de grafite com tamanhos de grãos menores que 2µm. O crescimento de grão no carbetos de boro com adição de carbono somente foi observado a temperaturas de sinterização maior que 2250°C. Os autores consideram que o carbono adicionado inibiu a difusão superficial, a qual competia com outros mecanismos de transporte de massa e evitava a densificação. Além disto, as partículas de grafite submicrons impedem a migração dos grãos, controlando o seu crescimento e provavelmente aumentando a difusão pelos contornos.

DOLE ^{/9/} em 1986, tentou explicar porque composições próximas do B_4C são poucos sinterizáveis e como o carbono adicionado ao B_4C aumenta a densificação. Constatou que pós compactados de B_4C quando aquecidos a altas temperaturas ($2300^{\circ}C$) apresentavam limitada densificação, apesar das partículas estarem bem ligadas. A microestrutura apresentava-se coalescida, ou seja, com crescimento de grão exagerado e com poros grandes, na qual predominava a difusão superficial. O mecanismo pelo qual ocorre o processo de coalescimento não foi identificado, mas encontrou que o oxigênio ajuda neste processo. Acima de $2000^{\circ}C$ a microestrutura coalescida consistia de densos domínios, ou seja, de grandes agrupamentos policristalinos separados por grandes poros interconectados. A pouca densificação no carbetto de boro coalescido, segundo DOLE, está associada às barreiras de sinterização características da configuração microestrutural, especialmente à presença de grandes poros. Densidades acima de 95%DT foram obtidas a temperaturas de $2150^{\circ}C$ ou superiores para carbetto de boro com adições de carbono. As microestruturas desenvolvidas para estes casos mostraram que a difusão superficial foi inibida pela adição de carbono. Verificou-se que o carbono remove o oxigênio do B_4C ou controla a sua atividade, limitando então o processo de coalescimento. A densificação ocorre pelo processo de sinterização do estado sólido. A ótima composição encontrada para sinterização foi de B_4C com 6% em peso de carbono, para a qual a densidade obtida era maior que 97%DT, utilizando-se de pó fino (área de superfície específica maior que $8m^2/g$). Pequenas adições de carbono eram insuficientes para inibir completamente o processo de coalescimento. O carbono aparecia na microestrutura como finas partículas intergranulares de grafite.

Em 1987, BOUGOIN e THEVENOT ^{/12, 13, 58/} propuseram a adição de resina polycarbossilana como precursora de SiC em substituição a resina fenólica, precursora de carbono para sinterização de carbetto de boro. Esta substituição foi proposta visto que materiais com carbono livre devem ser evitados nas aplicações nucleares, pois o carbono livre reage com os revestimentos feitos de materiais metálicos. Uma boa sinterização, com densidades superiores a 92%DT, foi obtida com a substituição parcial da resina fenólica pela polycarbossilana. Somente a adição de SiC não era suficiente para obter uma boa densidade (maior que 90%DT), e quantidades mínimas de carbono, em torno de 1,2% em peso, não garantiam também uma boa sinterização. Foi necessário associar a adição mínima de carbono com adições de SiC, o qual segrega nos contornos de grão e também ajuda na densificação, impedindo o crescimento dos grãos.

5.1 - Teorias de Sinterização Aplicáveis ao B_4C

As cerâmicas com ligações químicas covalentes, tais como SiC, AlN e Si_3N_4 podem ser sinterizadas por prensagem a quente, mas este processo resulta em um produto final caro e com limitadas formas geométricas. A sinterização por fase líquida tem tido resultados para o Si_3N_4 e AlN, mas a presença de fase líquida nos contornos de grão a altas temperaturas normalmente tem um efeito deletério na resistência a alta temperatura /10, 73, 74/.

Há um grande interesse em sinterizar estes materiais de maneira convencional, obtendo-se sólidos covalentes puros, de corpos densos, resistentes e com formas complexas. Contudo, experiências práticas tem revelado que sólidos cristalinos puros contendo ligações químicas covalentes primárias não apresentam contração macroscópica significativa do pó compactado, ou seja, densificação quando aquecidos sem aplicação de pressão. Poucas teorias tem sido oferecidas para explicar este comportamento, muito destas são aplicadas nos sistemas baseados em silício, mas tem-se usado estas considerações na sinterização de boro e carbetos de boro.

Tanto considerações cinéticas como termodinâmicas são desenvolvidas nas publicações de sinterização de sólidos covalentes. As barreiras do potencial termodinâmico proposto por PROCHAZKA /75, 76/ para o SiC, são tais que impedem a contração dos poros e estes tendem a uma configuração estável. As barreiras cinéticas desenvolvem uma competição entre os processos de difusão, onde o predomínio do transporte de massa por superfície leva a uma microestrutura na qual o processo de difusão responsável pela contração dos poros são tão lentos que nenhuma densificação significativa é observada. Nenhuma proposição tem sido conclusiva e nem tem sido demonstrado que as barreiras cinéticas e termodinâmicas contribuem mutuamente para o comportamento observado na sinterização.

Uma observação comum nos trabalhos de sinterização de SiC, Si e B_4C é a necessidade pelo pó fino, preferencialmente pós submicrons para uma considerável sinterização /1, 9, 10, 77 - 79, 84/. Para o Si, pelo menos, tem se mostrado que pós muito finos podem ser sinterizados a alta densidades sem o uso de aditivos e este fato tem sido usado para reforçar as considerações das barreiras cinéticas. É claro que o tamanho de partícula, igualmente como em outras cerâmicas e sistemas metálicos, é uma variável crítica no comportamento da sinterização dos sólidos covalentes.

5.1.1 - Considerações Termodinâmicas

Na falta de dados experimentais, alguns pesquisadores /10, 73, 74, 79/ acreditam que a energia de ativação necessária para a auto difusão dos sólidos covalentes é extremamente alta. Portanto, o coeficiente de difusão é baixo, pois grande quantidade de energia é necessária para a formação e movimentação de defeitos estruturais em sólidos com fortes ligações covalentes.

PROCHAZKA /76/ demonstrou que enquanto pós submicrons de SiC relativamente puros exibiam pequena ou nenhuma densificação durante o aquecimento, pequenas quantidades de adição de boro e carbono (0,5% em peso) promoviam a densificação para mais de 95%DT. Ele supõe que exista uma barreira para a densificação do SiC. De acordo com ele, a energia interfacial do contorno de grão que precisa ser formado quando um poro intergranular é eliminado, é de maior energia do que a energia da interface sólido-vapor da superfície do poro eliminado, ou seja, este tipo de estrutura possui um ângulo diedro pequeno (item 4.5). Quando o boro e o carbono são adicionados, a razão entre as energias interfaciais diminui, ou seja, o ângulo diedro aumenta e então a sinterização pelo processo do estado sólido pode ocorrer durante o aquecimento.

Estas considerações da interação entre contornos de poros e grãos têm sido discutidas em outros trabalhos, mas com referência a sistemas óxidos. KINGERY e FRANÇOIS /44, 80/ tratam o assunto em maiores detalhes e definem a estabilidade do poro em termos da razão entre tamanhos de poros e grão. Eles acentuam a importância da razão entre tamanhos mais do que o tamanho individual e concluem que para um dado ângulo diedro, a oportunidade para um poro estabilizar é maior para uma razão de tamanho de poro/grão maior. Para o poro contrair é necessário que haja transporte de massa do contorno de grão para a superfície do poro e este transporte é ativado pela diferença de potencial químico entre as duas localidades. A direção do gradiente de potencial químico depende da curvatura da superfície do poro e será favorável para o transporte e poderá densificar quando a curvatura for negativa (item 4.4). Aplicando a um modelo geométrico de arranjo de grãos associados a poros, eles concluíram que as condições nas quais um poro irá contrair ou crescer, baseia-se no ângulo diedro e no número de coordenação do poro. O número de coordenação foi então associado a razão de tamanho de poro e grão (item 4.5, figura 12).

5.1.2 - Considerações Cinéticas (Coalescimento)

GRESKOVICH e ROSOLOWSKI ^{/10/} estudaram o comportamento dos covalentes primários βSiC , Si e Si_3N_4 utilizando área de superfície específica, medidas de contração e observações do desenvolvimento da microestrutura. Em pós compactados e sinterizados de βSiC e Si que apresentaram pequena densificação macroscópica, eles observaram que em suas microestruturas haviam regiões microscópicas de alta densidade e com grandes ângulos diedros ($\geq 100^\circ$), o que sugere que a densificação macroscópica não está intrinsecamente limitada aos efeitos termodinâmicos da energia de superfície. O mecanismo cinético proposto por eles para explicar a microestrutura que se desenvolve em sólidos covalentes primários é baseado na existência de uma alta razão entre mecanismos de transporte de matéria por superfície e/ou fase vapor em relação ao volumétrico e/ou contorno de grão. Durante o aquecimento a difusão superficial ou o transporte por fase vapor faz com que o pescoço entre partículas se forme, cresça e ocorra o coalescimento das partículas. Ou seja, existe o crescimento de aglomerados de partículas e de poros, mas sem a aproximação dos centros das partículas não ocorrendo a densificação. Estes processos de baixa energia de ativação reduzem a área de superfície específica e permitem que uma pequena contração ocorra como um resultado do rearranjo das partículas. Uma vez que a estrutura esteja coalescida, o potencial para densificação e eliminação de poros é decrescido. Isto tudo ocorre a uma temperatura de aquecimento ainda abaixo da temperatura efetiva de contração, portanto, o coalescimento por si produz uma barreira para densificação.

SCHWETZ e GRELLNER ^{/12/} no estudo da sinterização de carbetos de boro e GERMAN e outros ^{/79/} no estudo do boro mostraram que tais microestruturas coalescidas também aparecem nestes materiais. SUZUKI e HASE ^{/81/} além de concordarem com este argumento cinético acreditam que as adições de boro aumentam também a difusão nos contornos de grão e consequentemente melhoram a densificação do SiC.

Entretanto LANGE ^{/82/} sugere que a presença da fase líquida é responsável pela densificação do SiC dopado. Ele se baseia na possível presença de um líquido rico em boro (tal como SiB_6) durante a sinterização.

DOLE ^{/9/}, PROCHAZKA e DOREMUS ^{/83/} no estudo da sinterização de carbetos de boro com e sem adição de carbono também verificaram que a microestrutura coalescida do pó compactado e sinterizado sem adição de carbono impede a densificação. A microestrutura desenvolvida pelo B_4C não dopado é formada por poros consideravelmente crescidos e por domínios densos, os quais em conjunto com o crescimento de grão constituem a microestrutura coalescida do sistema e esta microestrutura é a condição de "não sinterabilidade" do carbetos de boro.

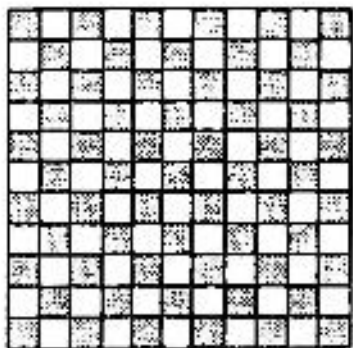
No transporte de massa por superfície a matéria é deslocada de sítios de curvaturas com alto potencial químico (item 4.4, $\Delta\mu > 0$ e $K < 0$) para curvaturas de baixo potencial ($\Delta\mu < 0$ e $K > 0$) a distâncias correspondentes a aproximadamente o tamanho médio de poro. Em uma superfície isolada o processo de transporte irá remover colinas e preencher vales até que uma dada curvatura seja atingida e o processo de transporte cesse. Em uma variedade de superfícies conectadas tais como as superfícies de uma estrutura sólido-poro interconectadas, as considerações geométricas fazem com que a evolução seja mais complexa. Os sítios de maior potencial são os finos pescoços entre as partículas, ou seja, ramais entre nódulos e a matéria tenderão a se mover deste e depositar-se em qualquer outro sítio de potencial menor. Os sítios mais favoráveis para depósito de matéria são o contrário dos braços, isto é, estreitos canais entre poros que tem o menor potencial. A matéria é depositada no canal até preenchê-lo e desconectar os poros. Então desconexões de ambas as redes de sólido e poros são a essência do processo de coalescimento. Esquemáticamente isto pode ser visto na figura 14.

Pode-se observar que todo desmembramento da rede do sólido gera um poro largo e cada desmembramento de um canal de poro gera um grande domínio policristalino. Este é um processo de consolidação das fases individuais. É através das várias superfícies conectadas que este processo se auto perpetua, a cada desconexão é gerada uma perturbação local da superfície e um novo gradiente de curvatura está associado, fornecendo o potencial para o processo continuar.

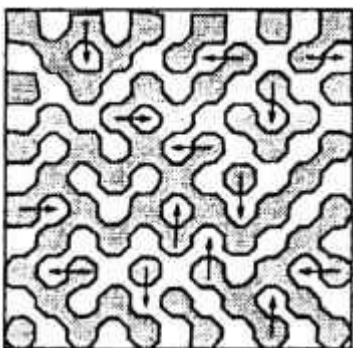
Os domínios policristalinos são formados pelo preenchimento dos canais porosos. A matéria é transportada para o canal a partir do lado externo dos domínios e portanto este não contrai (transporte por superfície). Os domínios sólidos permanecem policristalinos, pois os contornos de grão dentro deles não se movem rápido o suficiente para possibilitar um crescimento razoável. A pequena mobilidade dos contornos de grão está implícita na suposição da predominância do transporte por superfície.

5.1.3 - Efeito da Adição de Carbono na Sinterização

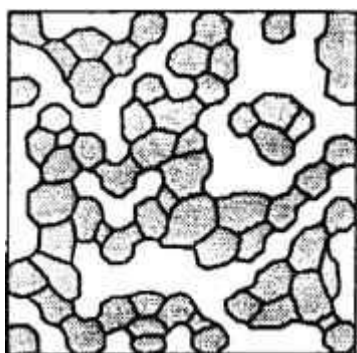
KUZENKOVA e outros ^{/3/}, no estudo da estrutura e propriedades de carbetos de boro sinterizados encontraram que o carbetos de boro não estequiométrico pode ser mais sinterizável. De acordo com eles, quando os desvios da estequiometria ocorrem há um aumento do número de lacunas na rede cristalina e consequentemente um aumento na mobilidade (difusão) do boro e do carbono. Estas distorções no reticulado diminuem a energia de ligação, ativam a difusão e o processo de deslocamento de transferência de massa. Infelizmente uma mudança de composição envolve certa deterioração das propriedades do carbetos de boro, portanto este método não constitui sempre a melhor maneira de ativar a sinterização. Outro método de ativação proposto é o uso de pó moído,



- (A) inicialmente as partículas do compacto têm pontos de contato e as fases sólida e porosa são completamente conectadas



- (B) Quando o transporte de massa é possível, o sítio de maior potencial químico, (curvatura positiva) desaparece primeiro. Alguns contatos tornam-se sítios de curvatura negativa onde a matéria é depositada, e estes desenvolvem pescoços (braços) entre partículas. Neste estágio a matéria é transportada a distância de uma fração do tamanho de partícula e conseqüentemente todas as partículas mantêm essencialmente seus pontos iniciais.



- (C) Como resultado do aumento do transporte de massa, a matéria agora é transportada a distâncias superiores ao tamanho médio de partícula, sítios com curvatura positiva são removidos e a matéria é depositada em sítios com curvaturas negativas. A direção do fluxo de massa é mostrada por setas em (B). A formação de domínios policristalinos e grandes poros é facilmente observada.

Figura 14 - Esquema de três estágios do processo de coalescimento em um pó compactado como resultado do transporte por superfície ^{/83/}.

pois de acordo com eles, o estado ativado das partículas do pó moído é causado justamente por seus defeitos estruturais provocados na moagem.

De acordo com SCHWETZ e GRELLNER ^{/2/}, as partículas de carbono distribuídas na superfície dos grãos atuam como inibidoras do transporte de superfície e além disto, elas podem também controlar o crescimento de grão e provavelmente ajudar na difusão volumétrica.

Além de considerar que o carbono atua como inibidor do transporte por superfície, DOLE e outros ^{/83/} demonstraram que a eficiência da adição de carbono na promoção da sinterização, está na sua capacidade de remover ou controlar a atividade do oxigênio. Este teor inicial de oxigênio na forma de B_2O_3 , provavelmente fornece um caminho de difusão rápida nas superfícies das partículas, pois a temperaturas de $4500^{\circ}C$ o óxido funde e a volatilização do B_2O_3 ocorre a temperaturas onde o coalescimento é observado, sugerindo que o transporte por fase vapor deva ser importante.

Dados termoquímicos revelam que a pressão de vapor de equilíbrio do B_2O_3 sobre a fase condensada é por volta de $10^{-3} atm (=102 Pa)$ a $1500^{\circ}C$ e a $1 atm$ de pressão. Esta pressão de vapor é suficiente para promover o transporte de massa e é justamente acima desta temperatura que o excessivo coalescimento microestrutural é evidente. Vários outros vapores óxidos tais como CO e BO podem participar no transporte de vapor. As verdadeiras substâncias e interações podem depender da atmosfera local e da atmosfera por volta da pastilha de B_4C . Por outro lado, as pressões de vapores de boro, carbono, e compostos de boro-carbono não são significantes a temperaturas abaixo de $2000^{\circ}C$.

6 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 - Materiais de Partida

Neste trabalho utilizou-se dois tipos de pós de carbeto de boro importado da empresa alemã ESK (Elektroschmelzwerk Kempten GMBH) de códigos F1200 e UF45. Análises preliminares dos materiais como recebidos foram realizadas a fim de selecionar o tipo de tratamento a ser feito antes de prepará-los para os testes de sinterização.

A principal análise, considerando um pó relativamente puro, era a análise da área de superfície específica. Pós com área de superfície específica relativamente baixas, menores que $10\text{m}^2/\text{g}$, poderiam ser submetidos a moagem, visto que a sinterização destes provavelmente não apresentaria uma densificação significativa, conforme mencionado no capítulo 4.

Utilizou-se a resina fenólica THOR MD278 fornecida pela Alba Indústrias Químicas, como precursora de carbono. Além da análise de impurezas metálicas, foi feita análise termogravimétrica em atmosfera inerte até a temperatura de 900°C desta resina, para a determinação do teor de carbono residual após a queima. Estas mesmas análises foram feitas com o álcool polivinílico utilizado como aglomerante.

6.2 - Moagem

A moagem foi empregada como meio de se obter pós com tamanho de partículas menores, visto que os pós F1200 e UF45 não possuem área de superfície específica elevadas. Somente o pó F1200 foi moído visto que este possui maior área de superfície específica e seria mais facilmente processado até atingir os níveis desejados de cominuição. Utilizou-se a moagem por atrito, visto que outros métodos de moagem, como a cominuição a úmido não eram tão eficientes ^{/85, 86/}. Um moinho de laboratório Netzsch mod.075 foi utilizado, o qual consiste de um moinho por atrito refrigerado a água com uma cuba de 750ml e com um eixo giratório (figura 15).

O moinho foi carregado com 100gramas de pó F1200 e com esferas de 3mm de aço inoxidável suficientes para preencher a cuba, utilizadas como esferas de moagem. Adicionou-se água até cobrir a carga. A moagem foi feita sob a ação de um eixo giratório com hastes verticais inserido na massa. A rotação e o tempo de moagem foi otimizado para 1400rpm-10horas. Com este tempo e rotação foi possível obter pós com área de superfície específica maior que $10\text{m}^2/\text{g}$ a partir do pó F1200 (área superficial específica inicial de

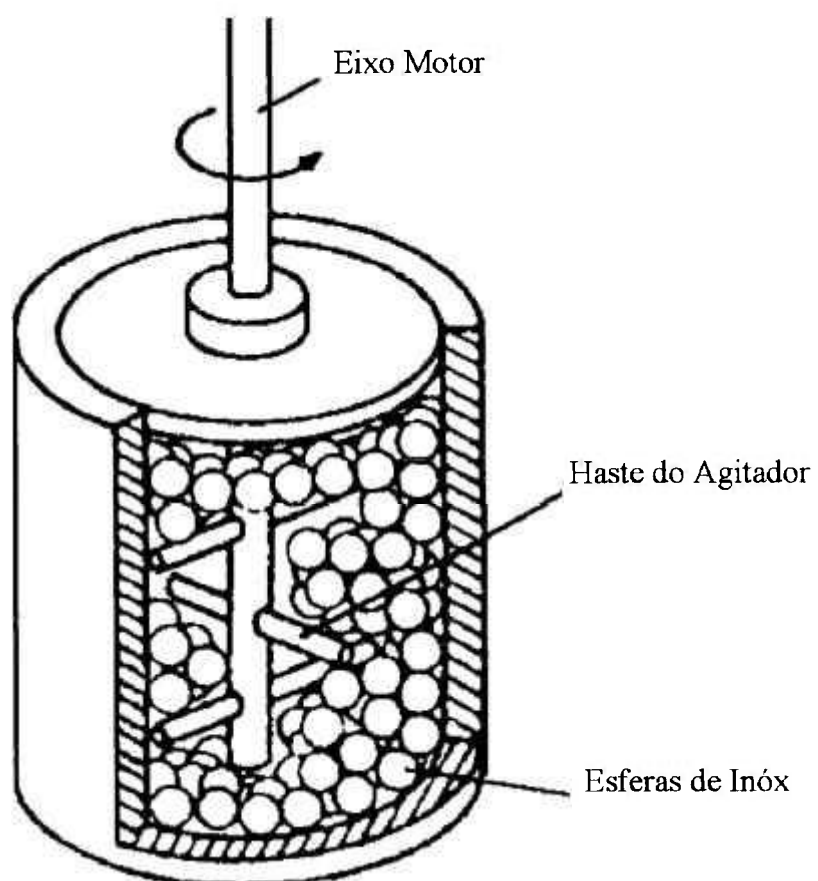


Figura 15 - Esquema do moinho tipo atritor (Netzsch modelo 075).

2,7m²/g). Contudo a contaminação com ferro foi excessiva, pois as esferas de aço inoxidável foram desgastadas pelo carvão de boro que apresenta uma grande abrasividade.

6.3 - Purificação

Procurou-se purificar todos os pós que apresentaram algum grau de impureza considerado excessivo para os testes de sinterização, utilizando-se o método de lixiviação ácida. Considerou-se que os pós de partida não apresentaram impurezas metálicas em excesso.

O pó F1200 apresentou nas análises preliminares, carbono estequiometricamente em excesso. Este carbono livre não foi retirado, visto que o mesmo não se apresentava em teores elevados, podendo até ajudar na sinterização.

Apenas uma pequena porção do pó moído foi lixiviada com solução sulfocrômica para retirar o carbono livre do carvão de boro. Este tipo de lixiviação foi empregada com a finalidade de comparação dos testes de sinterização.

Os pós moídos em cuba e esferas de aço inoxidável apresentaram teores de ferro, cromo e níquel em excesso e foram lixiviados com solução de ácido clorídrico.

6.3.1 - Lixiviação com Ácido Clorídrico

Todos os pós moídos foram posteriormente lixiviados com uma solução de ácido clorídrico a 20%. Para acelerar a lixívia, a mistura foi aquecida a 80°C por várias horas (6 a 8 horas). Em seguida deixou-se o pó descansar por 48 horas e verteu-se o sobrenadante, adicionou-se água ao pó e novamente esperou-se pela decantação. A lavagem com água foi feita por 5 vezes para garantir que os solúveis de ferro e de outros elementos metálicos fossem extraídos da massa. Após a lavagem o pó foi seco e suas impurezas metálicas foram analisadas.

6.3.2 - Lixiviação com Solução Sulfocrômica

Uma pequena porção do pó moído e lixiviado com HCl (5g) foi lixiviado também, com a solução sulfocrômica. A solução sulfocrômica é utilizada na determinação do teor de carbono livre. O intuito desta lixiviação é a retirada do carbono livre do material moído, procurando obter um carvão de boro com uma razão B/C mais próxima do estequiométrico B₄C. A lixiviação foi feita da seguinte maneira: 5g do pó moído foi

misturado a 1000g de solução sulfocrômica e aquecido a 150°C sob forte agitação por 1 hora. Deixou-se a mistura esfriar e decantar por 48 horas e o sobrenadante foi retirado. Adicionou-se água, agitou-se por 15 minutos e esperou-se decantar por mais 48 horas e o sobrenadante foi retirado. A lavagem com água foi feita por 5 vezes. Este processo de lavagem se apresentou pouco eficiente, pois a decantação não ocorria de forma satisfatória, havendo perdas de material fino.

6.4 - Técnicas para Caracterização Física e Química dos Materiais

Os pós foram analisados quimicamente por espectrografia semi-quantitativa (espectrógrafo de emissão Jarrel-Ash).

A determinação da área de superfície específica foi feita pelo método de adsorção gasosa (B.E.T.). O pó era purgado com nitrogênio a temperatura de 150°C por algumas horas e posteriormente submetido ao teste. Os pós F1200 e UF45 apresentaram áreas baixas sendo conveniente a moagem. Mas somente o F1200, o mais fino, foi moído visto a dificuldade apresentada na moagem. Os testes de sinterização também foram feitos com os pós F1200 e UF45 sem moagem, para comparação em relação a sinterização de pós com diferentes áreas de superfície específica.

A determinação da distribuição do tamanho de partículas foi feita pelo método de difração de laser (Malvern) cuja sensibilidade atinge 0,1 µm. O teste foi realizado a úmido com álcool etílico.

Os pós foram observados no microscópio eletrônico de varredura (JEOL JXA 6400), com o intuito de analisar a morfologia das partículas e os seus tamanhos. Como o carbeto de boro é um bom condutor não foi necessário o seu recobrimento.

Foram feitas análises de difração de raios X (difratômetro Philips X' PERT PW 3400) e comparados com o padrão de difração de B₄C. Quando possível, compostos de segunda fase eram identificados. A detecção da grafita, se presente no pó, era essencial uma vez que esta tem uma relação direta com a razão B/C, o que poderia ser crítico para os estudos de sinterização.

Foram analisados também o teor de oxigênio e nitrogênio pelo determinador de gases LEYBOLD-HERAEUS Co, modelo Evolograph VH-9. O método consiste na extração de gases da amostra em um sistema de alto vácuo e estes gases são qualificados e quantificados por técnica de cromatografia gasosa.

6.4.1 - Determinação dos Teores de Carbono e Boro

Para a determinação do carbono total utilizou-se um analisador de carbono e enxofre modelo CS-244 da LECO (Laboratory Equipamente Company). Este equipamento é constituído de duas unidades: a extração de gases composta de um forno de rádio-frequência com fluxo de oxigênio puro e a unidade analítica, composta de filtros de purificação e duas células de infravermelho. A amostra é aquecida no forno de rádio-frequência na presença de atmosfera de oxigênio, o carbono é liberado na forma de CO/CO₂ que passa por filtros que convertem todo CO em CO₂. Em seguida, os gases passam por células de infravermelho onde se procede a análise. A vantagem deste método reside no fato da radiação de infravermelho possuir comprimento de onda bem definido para a atmosfera de CO₂, obtendo-se desta forma, resultados com alta precisão e com limite mínimo de detecção da ordem de 0,5µg/g.

O carbono livre foi detectado quando possível por difração de raios X. Se o carbono livre não estiver na forma cristalina, ou apresentar-se em pequenas quantidades, ele não será detectado pela difração de raios X, não se constituindo em um método confiável de detecção.

De forma geral, há um grande empenho em relação a quantificação do teor de carbono livre no carbetto de boro, entretanto sua determinação é bastante difícil, pois o carbono apresenta baixo número atômico e propriedades químicas similares às do carbetto de boro, o que torna as análises convencionais imprecisas e não reprodutíveis /87 - 94/.

Foram feitas análises de carbono livre também por tratamento do carbetto de boro por solução sulfocrômica. A solução sulfocrômica (mistura de ácido sulfúrico e dicromato de potássio) ataca preferencialmente o carbono livre do composto, sendo possível utilizá-la para determinar o teor de carbono não ligado. Para a determinação do teor de carbono livre por via úmida, o carbetto de boro foi tratado com mistura sulfocrômica durante uma hora na temperatura de 150°C. Neste tratamento ocorre a oxidação do carbono livre a CO₂ e CO, sendo estes absorvidos em solução saturada de hidróxido de bário como carbonato. Posteriormente analisou-se por titulometria o teor de carbono como carbonato, na solução de hidróxido de bário.

A determinação do teor de boro total no carbetto de boro foi realizada por titulometria. O carbetto de boro é fundido com carbonato de sódio a fim de tornar este solúvel em água, separa-se as impurezas como ferro e alumínio por precipitação dos hidróxidos e filtração. Acidula-se a solução resultante e aquece-se levemente sob vácuo fraco para remoção do dióxido de carbono. Finalmente titula-se a solução de ácido bórico resultante com solução de hidróxido de sódio padronizada na presença de manitol.

A determinação do teor de óxido de boro solúvel em carbetos de boro foi feita de forma empírica. Baseia-se na suposição de que o ácido clorídrico solubiliza apenas óxido de boro e de que o ácido nítrico solubiliza boro elementar além do óxido de boro ^{/69/}. A determinação é feita por titulometria ácido-base na presença de manitol. Fazem-se duas digestões da amostra de carbetos de boro, uma em meio nítrico e outra em meio clorídrico a fim de separar o boro e o óxido de boro solúvel. Separam-se impurezas metálicas por precipitação dos hidróxidos e filtração. Acidulam-se as soluções resultantes, remove-se o dióxido de carbono e titula-se o ácido bórico com solução de hidróxido de sódio padronizada na presença de manitol ^{/95, 96/}.

6.5 - Preparação das Amostras para Sinterização

A adição de carbono ao pó de carbetos de boro foi feita via resina fenólica. Conforme análise anterior da resina fenólica, verificou-se que aproximadamente 58% em peso desta resina se decompõe em forma de carbono durante a queima em atmosfera inerte. Portanto considerou-se que 58% da resina fenólica adicionada ao pó seria transformado em carbono na forma de aditivo.

A resina foi adicionada ao pó na forma de solução (10 a 20% de resina dissolvida em acetona), misturada no homogeneizador tipo "Turbula" e posteriormente a massa foi seca ao ar. O pó resultante foi desaglomerado no almofariz e passado em uma peneira de malha 200 mesh. Adicionou-se carbono nas seguintes proporções: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8 e 10% em peso.

O álcool polivinílico (PVA) foi utilizado como aglomerante e adicionado também como uma solução (10% de PVA dissolvido em água). Para o pó de carbetos de boro F1200 sem uso de resina utilizou-se de 3 a 3,5% em peso de PVA como aglomerante. Conforme aumentava-se a adição de resina fenólica ao pó, deixava-se de adicionar o aglomerante, visto que a resina por si mesma é um aglomerante.

6.5.1 - Compactação

Utilizou-se uma prensa hidráulica de dupla ação e com matriz flutuante. Os pós foram compactados em matriz de 9,5; 10 e 12mm de diâmetro e com alturas de 5 a 10mm. Utilizou-se pressão de compactação de 250 a 700MPa. Na extração controlava-se a velocidade, ou melhor, o movimento de descida da mesa da prensa e as vezes uma pequena compressão (50kg) era efetuada sobre a pastilhas com o pistão superior. Utilizou-se como lubrificante estearato de zinco.

A densidade a verde dos pós compactados foi obtida através das medidas geométricas, diâmetro e altura e da sua massa. Os valores de densidade a verde foram corrigidas de acordo com as adições efetuadas. Quando adicionava-se aglomerante, o peso total deste era subtraído. Mas ao adicionar resina fenólica, era subtraído apenas 42% de seu peso, visto que aproximadamente 58% do peso após queimado iria continuar na massa, como carbono. Além disto, considerava-se a densidade teórica da grafita ($2,27\text{g/cm}^3$) e o seu peso adicionado (58% do peso da resina adicionada).

Após alguns testes de compactação e medidas de densidade, resolveu-se adotar a pressão de compactação de 500MPa, visto que com esta carga era possível obter uma densidade a verde razoável sem causar esforço na matriz.

6.6 - Sinterização

As pastilhas de carbeto de boro foram sinterizadas a temperaturas de 1300 a 2300°C por 1 hora, com atmosfera inerte de hélio. O forno utilizado foi o Forno ASTRO com resistência de grafite. A temperatura foi medida com um pirômetro ótico apontado para o cadinho das amostras. A medida do pirômetro foi comparada previamente com um termopar aferido de W-WRe5% a temperaturas de 2000 a 2200°C, apresentando um erro de $\pm 10^\circ\text{C}$.

Os tratamentos foram feitos da seguinte maneira: antes do aquecimento fazia-se três purgas com vácuo e injeção de gás hélio na câmara do forno, durante o aquecimento utilizava-se fluxo de hélio puro (99,9%) de aproximadamente 0,5l/min com pressão positiva (0,5 kPa). Patamar a 500°C por 20 minutos era feito. Após o patamar o forno era aquecido a temperatura desejada a uma velocidade de 30-40°C/min. Aproximadamente 1700°C o fluxo de gás era fechado e o aquecimento prosseguia com o forno estanque. O fluxo era fechado a fim de garantir o aquecimento homogêneo da zona de sinterização utilizada. A figura 16 mostra um esquema do ciclo de tratamento térmico utilizado.

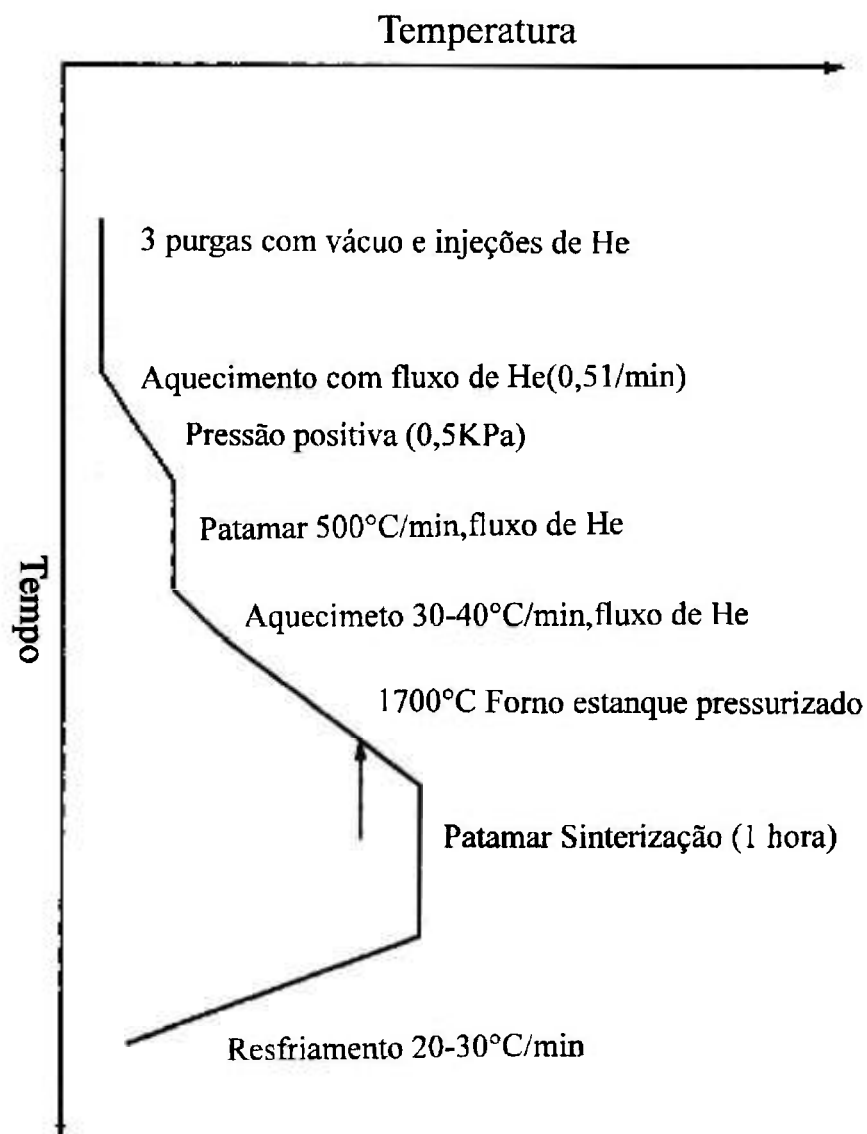
6.7 - Análises após a Sinterização

Foram feitas medidas da densidade do sinterizado pelo método geométrico, com medida do peso, altura e diâmetro das pastilhas. Algumas medidas foram feitas pelo método de imersão, mas os resultados encontrados pouco diferenciavam do outro. A porcentagem da densidade teórica foi calculada, considerando a densidade teórica do B_4C de $2,52\text{g/cm}^3$. Quando as adições de carbono eram usadas, corrigia-se a densidade teórica da massa, considerando o peso de carbono adicionado e o sua densidade teórica, idem item 6.5.1.

Uma grande quantidade de caracterização do material sinterizado se concentrou predominantemente em observações no microscópio eletrônico de varredura, para analisar a mudança na morfologia do material durante a sinterização. As pastilhas eram fraturadas e colocadas no microscópio eletrônico de varredura, visando observar a formação dos pescoços, as porções sinterizadas e os poros na estrutura. Observou-se o sinterizado nos vários estágios de sinterização, para tanto preparou-se amostras de carbetos de boro sinterizadas a várias temperaturas para os diferentes tipos de pós.

Quando a pastilha apresentava uma densidade sinterizada maior que 85%DT, fez-se algumas preparações ceramográficas do material e observou-se no microscópio ótico. Para a preparação ceramográfica, as pastilhas sinterizadas eram cortadas em disco diamantado de baixa densidade, embutidas em resina com endurecedor e polidas com pastas de diamante. Evitava-se o uso de lixas de carbetos de silício, pois as mesmas não possuíam dureza suficiente para o processo de desgaste ^{/97/}. Para tornar a superfície plana utilizou-se pastas de diamante grosseiras de 15 a 30µm até obter-se uma superfície plana o suficiente para usar pastas de diamante mais finas. Os panos utilizados eram de "lã de aço-plástico" (DP-NET marca Struers) apresentando superfície dura e pano de seda pura (DP-DUR marca Struers), apresentando também superfície dura. Para revelação do grão utilizou-se o ataque eletrolítico com uma solução de KOH e 80mA/cm² de corrente.

Fig. 16 - Esquema do ciclo de tratamento térmico para a etapa de sinterização.



7 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

7.1 - Caracterização Física e Química dos Pós

As principais características físicas e químicas dos materiais de partida F1200 e UF45 são listadas na tabela 4. Estes resultados indicam que apesar dos materiais serem aparentemente impuros com relação aos teores de Fe, Si e Ca, eles podem ser aplicados na área nuclear. O pó F1200, o mais fino, foi moído a fim de obter pós com tamanho de partículas menores, visto que os pós de partida apresentaram áreas de superfícies específicas relativamente pequenas.

Após a moagem e diferentes meios de purificação, além dos materiais de partida, mais dois tipos de pós foram selecionados para os testes de sinterização. Para cada um foi dado uma designação, conforme listado na tabela 3. Na tabela 4 apresenta-se também, as principais características destes pós moídos e lixiviados, para efeito de comparação com os pós de partida.

Apesar do pó UF45 apresentar uma área de superfície específica muito baixa, este também foi utilizado no experimento a fim de comparar os resultados de diferentes áreas. O pó MSS foi empregado somente em alguns experimentos, pois o processo de obtenção deste é muito dificultoso, resultando na obtenção de pequenas quantidades (aproximadamente 5g por processo de lixiviação sulfocrômica).

O cálculo da razão atômica de B_{total}/C_{total} foi feito levando-se em consideração os teores totais de carbono e boro e os respectivos pesos atômicos, 12,00 e 10,82 /91/. Os resultados dos cálculos para os pós UF45, F1200, M e MSS são apresentados na tabela 4.

O carbono livre foi detectado por meio da lixiviação sulfocrômica. Foi possível, também, detectar a presença de grafita pela difração de raios X, os difratogramas dos pós UF45, F1200 e M apresentam o pico característico da grafita (002). O pó MSS, lixiviado com solução sulfocrômica, não apresentou este pico. Os difratogramas dos materiais de partida e dos pós moídos e lixiviados são apresentados nas figuras de 17 a 20.

Tabela 3 - Descrição dos pós utilizados.

pó	descrição
UF45	pó de partida UF45
F1200	pó de partida F1200
M	F1200 moído e lixiviado com HCl
MSS	F1200 moído, lixiviado com HCl e com solução sulfocrômica

Tabela 4 - Resultados das análises física e química dos pós de B₄C.

	UF45	F1200	M	MSS
Impurezas Metálicas (%)				
Ni	< 0,15	< 0,15	0,10	0,01
Fe	0,025	0,10	0,35	0,25
Zn	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Si	0,02	0,04	0,04	0,04
Ca	0,03	0,03	< 0,004	< 0,004
Mg	0,004	0,004	< 0,004	< 0,004
Al	< 0,006	< 0,006	0,01	0,01
Mn	< 0,001	< 0,001	0,015	< 0,001
Cr	< 0,004	< 0,004	0,12	0,10
Carbono Total (%)	21,8	22,5	22,3	21,3
Carbono livre (%)	0,4	1,3	1,3	< 0,1
Boro Total (%)	77,5	77,1	77,2	77,8
Boro solúvel, B₂O₃ (%)	0,20	0,21	0,21	0,27
Razão Btotal/Ctotal	3,9	3,8	3,8	4,0
Oxigênio (%)	0,25	0,27	0,35	0,74
Nitrogênio (%)	0,21	0,21	0,29	0,28
Área de superfície (m²/g)	0,5	2,7	12,3	8,1
Tamanho médio de partícula (µm)	22,5	4,5	0,76	1,3
DRX fase predominante	B ₄ C	B ₄ C	B ₄ C	B ₄ C
DRX fase menor	grafita	grafita	grafita	nenhuma

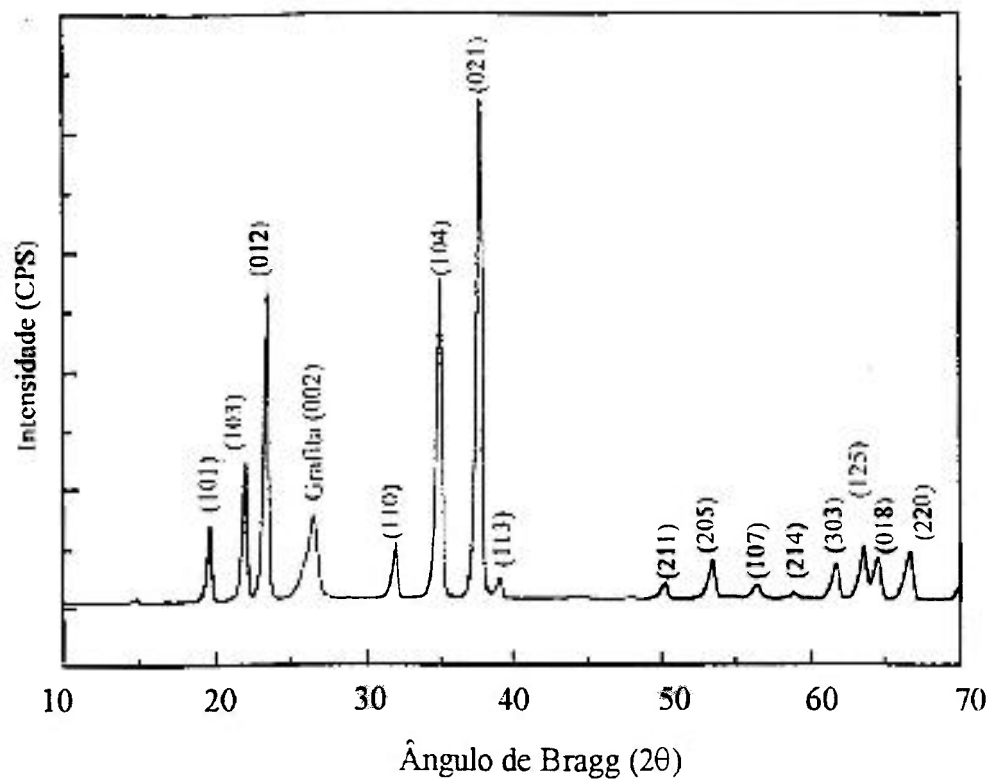


Figura 17 - Difratoograma de raios-X do pó UF45 *.

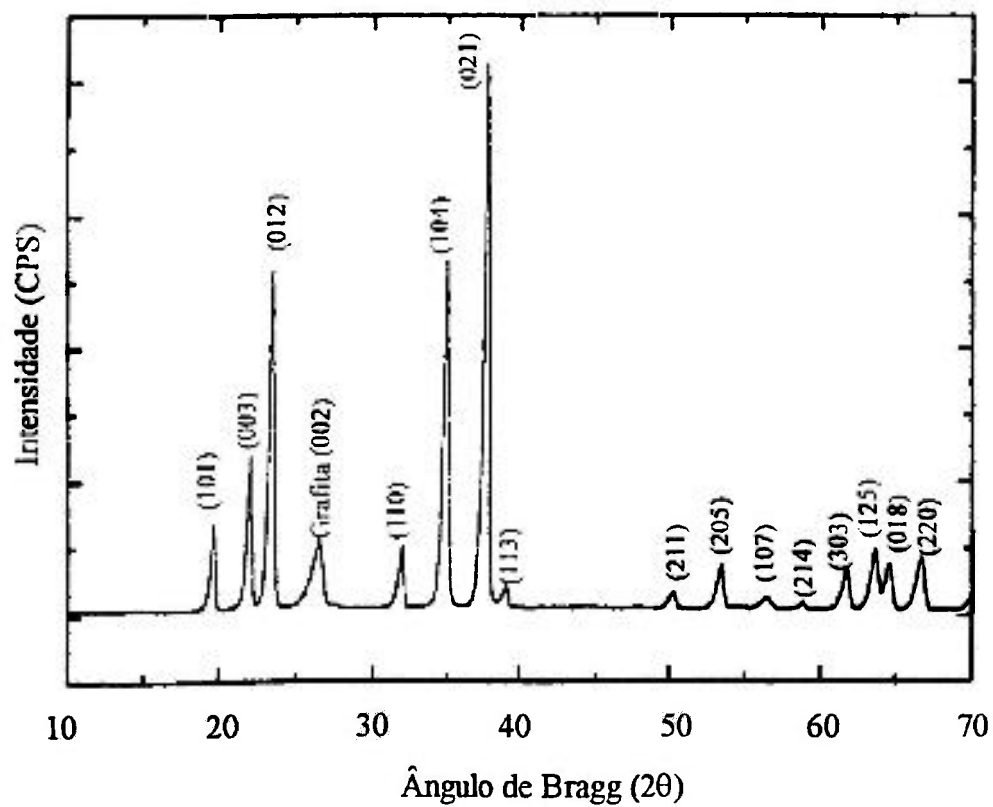


Figura 18 - Difratoograma de raios-X do pó F1200 *.

* Os planos (hkl) não referidos no difratograma correspondem aos planos cristalinos do B_4C .

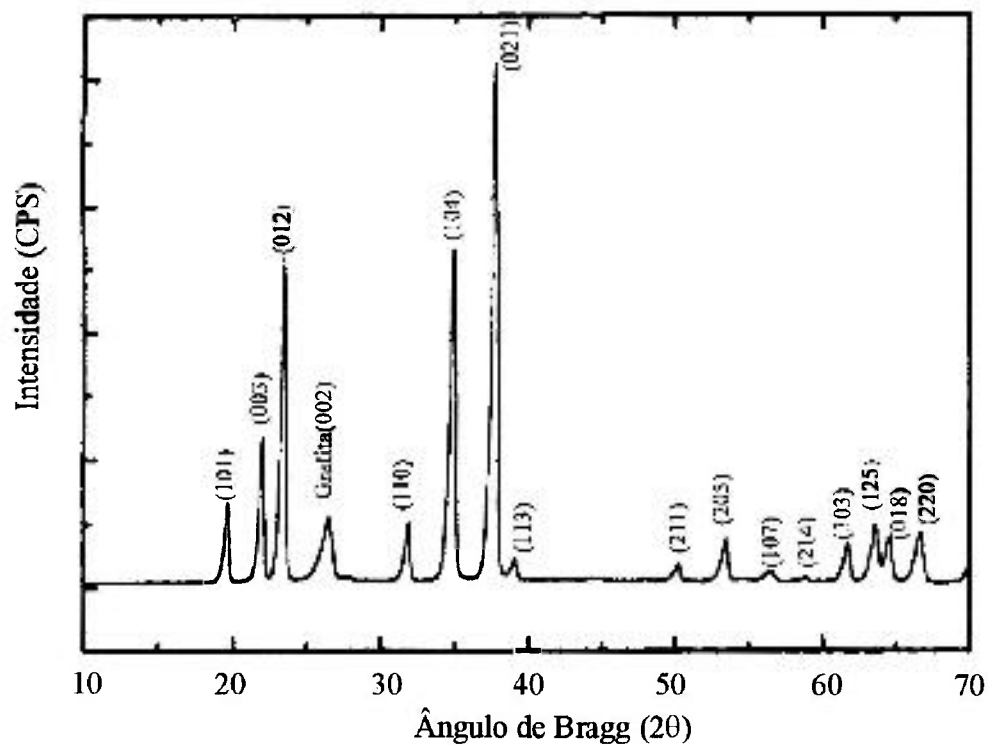


Figura 19 - Difratoograma de raios-X do pó M*.

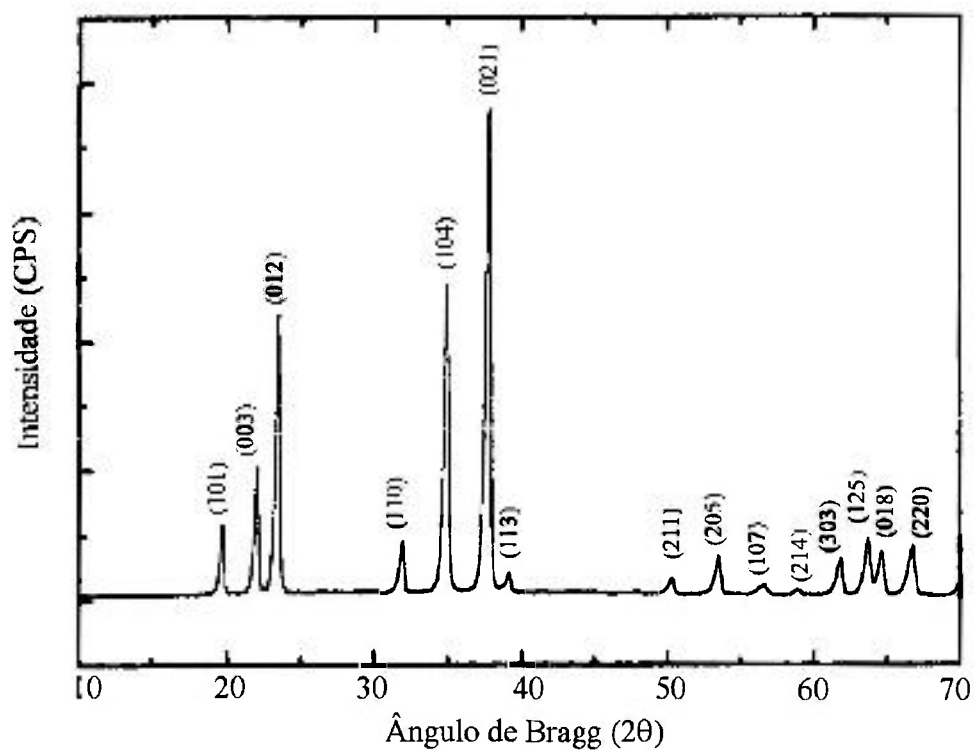


Figura 20 - Difratoograma de raios-X do pó MSS*.

* Os planos (hkl) não referidos no difratograma correspondem aos planos cristalinos do B_4C .

7.1.1 - Caracterização da Resina Fenólica e do PVA

A figura 21 fornece o resultado da análise termogravimétrica da resina fenólica, feita em atmosfera inerte até temperaturas de 900°C. Conforme verifica-se há uma perda de massa de aproximadamente 42% da massa inicial a temperaturas de 850°C, tendendo a estabilizar esta perda em temperaturas superiores. Este dado foi utilizado para o cálculo do teor de carbono adicionado, quando a resina fenólica era utilizada, conforme item 6.5.

As impurezas metálicas da resina fenólica foram analisadas e em seu total não ultrapassa de 1% da massa. Considerou-se que as impurezas da resina não influenciariam os resultados, posto que foram feitas adições de resina não superiores a 10% do total de carbetto de boro.

Na figura 22 tem-se o resultado da análise termogravimétrica do PVA, na qual nota-se a grande perda de massa, cerca de 96%, a temperaturas de 500°C em atmosfera inerte. Devido a esta grande perda de massa, considerou-se, então, que o PVA seria utilizado apenas como aglomerante, visto que os seus teores de residuais não influenciariam na sinterização.

7.1.2 - Tamanho de Partícula e Área de Superfície Específica

A tabela 5 fornece a área de superfície específica, o diâmetro esférico equivalente calculado a partir da área de superfície específica e a média dos tamanhos de partículas para cada tipo de pó, medidos pelo método de difração de laser.

As distribuições de tamanho de partículas dos pós são apresentadas em gráficos nas figuras 23 e 24. Os tamanhos médios de partículas mostram uma relação inversa com a área de superfície específica como esperado, mas são consideravelmente maiores que os valores calculados como diâmetros esféricos equivalentes. Isto indica que a forma das partículas desviam apreciavelmente da geometria esférica.

Tabela 5 - Área de superfície específica e tamanho de partícula dos pós utilizados.

Tipo de pó	Área de superfície específica medida (m ² /g)	Diâmetro esférico equivalente (μm)	Tamanho médio de partícula (μm)
UF45	0,5	4,76	22,5
F1200	2,7	0,88	4,5
M	12,3	0,19	0,76
MSS	8,1	0,30	1,30

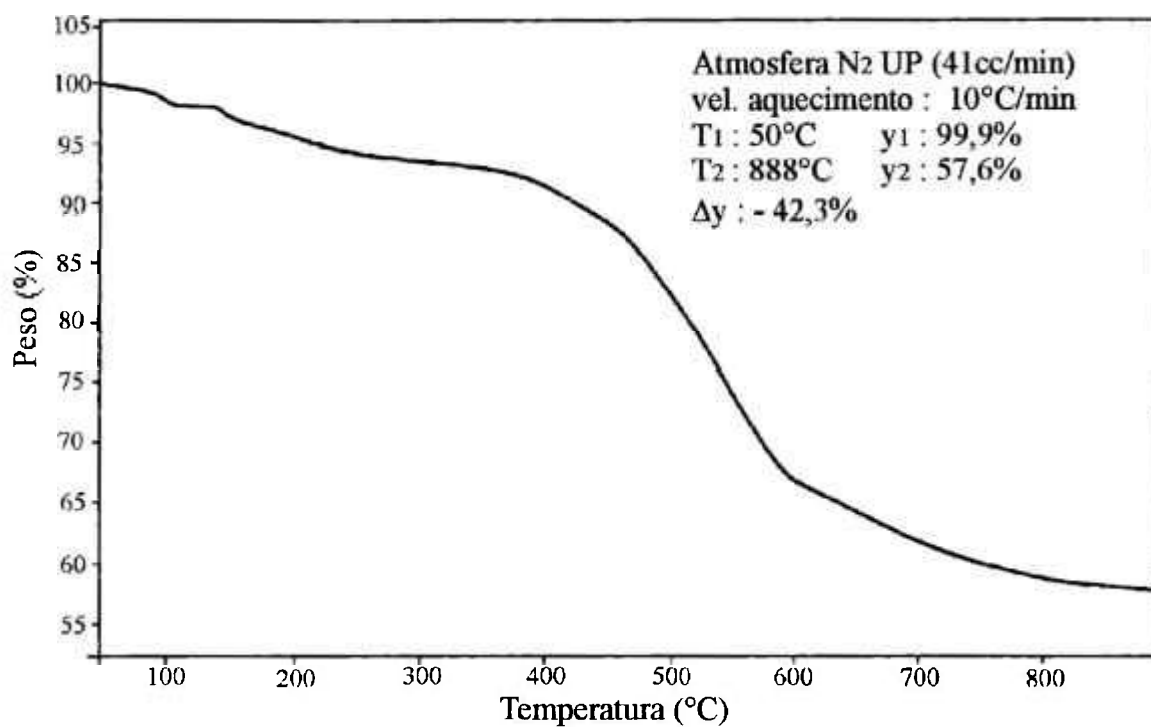


Figura 21 - Curva da análise termogravimétrica da resina fenólica THOR MD278.

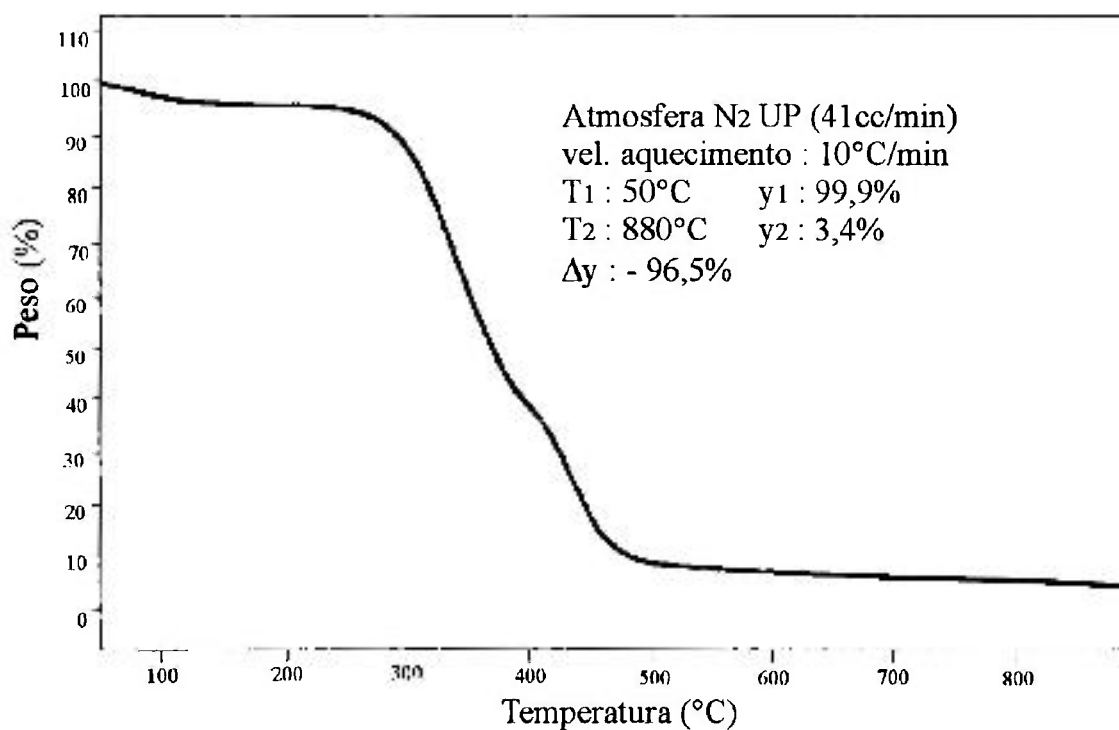


Figura 22 - Curva da análise termogravimétrica do PVA.

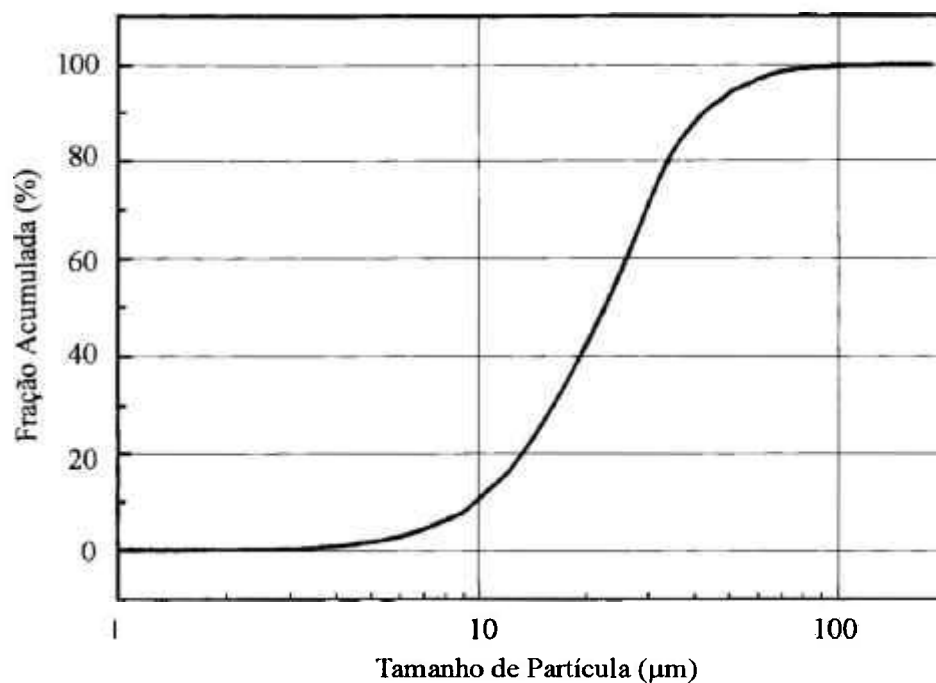


Figura 23 - Distribuição de tamanho de partículas do pó UF45.

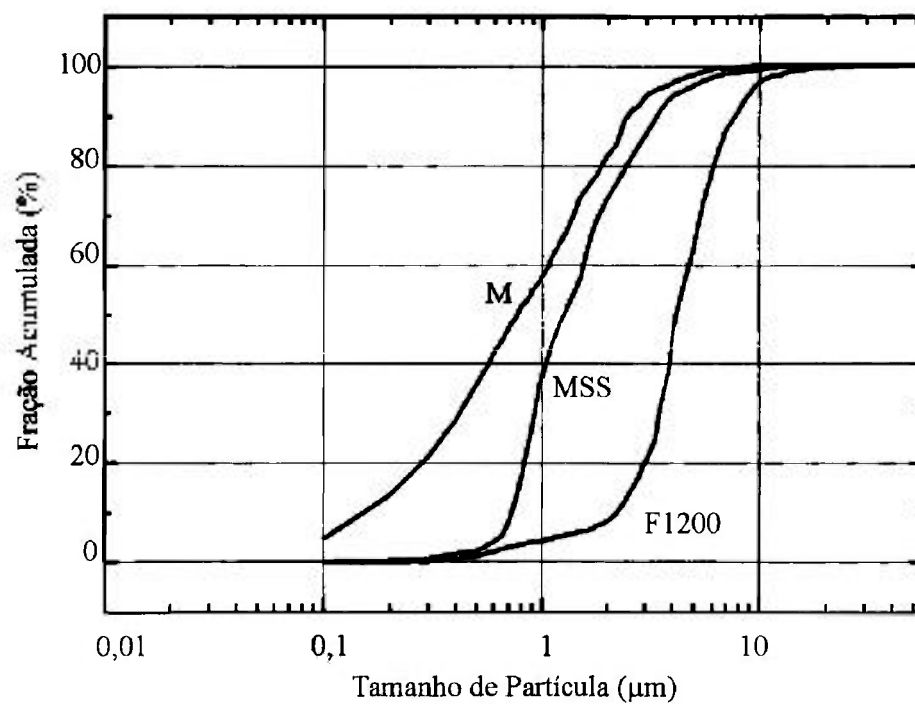


Figura 24 - Distribuição de tamanho de partículas dos pós F1200, M e MSS.

No gráfico da figura 24 pode-se notar a eficiência da moagem com a diminuição do tamanho médio de partículas entre as curvas do pó F1200 e M. Os pós M e MSS sofreram o mesmo processo de moagem e se diferenciam apenas pelo processo de lixiviação com solução sulfocrômica aplicada para obter o pó MSS. Contudo o pó MSS apresentou valores menores de área de superfície específica e distribuição de tamanho de partículas diferenciada. Isto se justifica devido a perda de partículas submicrons durante o processo de lixiviação, a qual se apresentou prolongada e com pouca produtividade. Na figura 24 pode-se verificar a perda destes finos, observando a diferença entre as curvas de distribuição de tamanho de partículas para o M e o MSS.

As micrografias dos pós feitas no MEV, figuras 25 a 28, evidenciam a morfologia das partículas dos quatro pós utilizados na experiência. As micrografias dos pós M e MSS mostram várias partículas menores que $1\mu\text{m}$, como indicado na distribuição de tamanho. Já o pó F1200 contém partículas angulares, agudas e com dimensões entre 1 a $8\mu\text{m}$ e partículas menores que $1\mu\text{m}$ não estão evidentes no F1200. Já o pó UF45 apresenta somente partículas grosseiras, em sua maioria maiores que $10\mu\text{m}$.

7.2 - Compressibilidade

Foram feitos testes de compactação com os pós UF45, F1200 e M. Para estes testes adicionou-se 3,5% de PVA aos pós e utilizou-se pressões de compactação de 250 a 700MPa. O gráfico da figura 29 apresenta os resultados das densidades a verde obtidos para diferentes pressões de compactação.

O F1200 apresentou densidades a verde inferiores aos outros dois pós. O UF45 apesar de apresentar densidades a verde maiores que 60%DT para algumas pressões de compactação, apresentou-se friável, ocorrendo fratura das partículas para uma pressão de compactação da ordem de 400MPa. O pó moído M apresentou densidades superiores a 60%DT e boa resistência a verde.

Após estes testes adotou-se a pressão de compactação de 500MPa para as demais compactações, visto que com esta pressão obtinha-se de modo geral boa resistência ao manuseio, suficiente densidade a verde e principalmente não se causava esforços relevantes matriz de compactação. As densidades a verde obtidas e as variações encontradas para cada um dos pós a pressões de 500MPa de compactação são apresentadas na tabela 6.

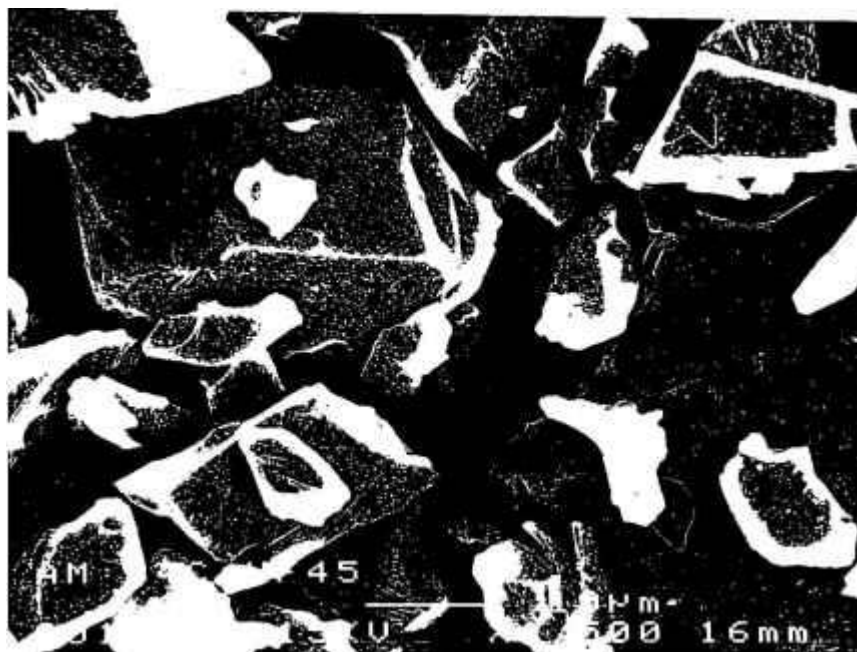


Figura 25 - Morfologia das partículas do pó UF45, MEV.



Figura 26 - Morfologia das partículas do pó F1200, MEV.



Figura 27 - Morfologia das partículas do pó M, MEV.



Figura 28 - Morfologia das partículas do pó MSS, MEV.

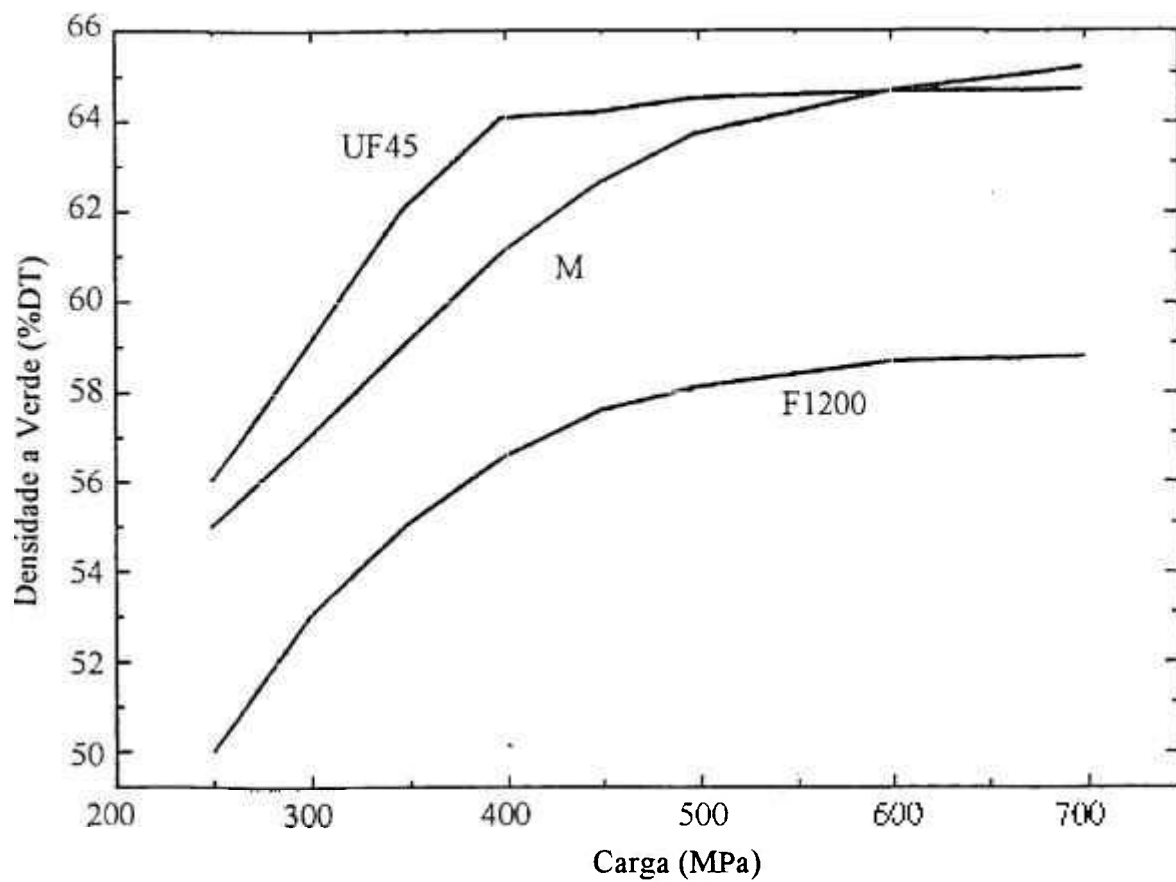


Figura 29 - Curva de densidade a verde versus pressão de compactação para os pós UF45, F1200 e M.

Tabela 6 - Densidade a verde obtida com carga de 500MPa.

tipo de pó	UF45	F1200	M	MSS
DV (g/cm ³)	64,4 ± 0,3	57,8 ± 0,5	63,6 ± 0,1	63,0 ± 0,5

Obs.: desvios calculados com dados de 10 pastilhas.

As densidades a verde das pastilhas com adição de resina fenólica não se diferenciaram daquelas pastilhas que foram compactadas apenas com adição de aglomerante, PVA, apesar da diferença de cálculo utilizada (item 6.5), no qual o peso do aglomerante era subtraído totalmente e o peso da resina subtraída em apenas 42% do seu peso.

7.3 - Sinterabilidade

7.3.1 - Sinterabilidade Sem o Uso de Aditivos

A partir dos testes de compressibilidade para os pós UF45, F1200 e M com adição de 3,5% de PVA, foram obtidas pastilhas com diferentes densidades a verde. Estas pastilhas foram sinterizadas em diversas temperaturas, mantendo-se constante somente o tempo de 1 hora na temperatura de sinterização. Foram obtidos então, gráficos de densidade a verde versus sinterizada para várias temperaturas.

Os gráficos das figuras 30, 31 e 32 apresentam os resultados dos testes de sinterização com diferentes pressões de compactação e densidade a verde, para os diferentes pós. Os compactos dos pós de partida F1200 e UF45, apresentaram pequena tendência a densificar a temperaturas relativamente altas. Obteve-se densidades em torno de 80%DT para o F1200 a 2250°C. Para o UF45 as densidades dos sinterizados praticamente não diferenciaram muito das densidades a verde dos pós compactados iniciais. Com o pó moído M obteve-se densidades maiores, em torno de 90%DT para temperaturas de 2200°C.

O material MSS sinterizado apresentou baixas densidades de sinterização, comparativamente com a sua área de superfície específica inicial, 8,1m²/g. Obteve-se densidades de 80%DT a temperaturas próximas de 2200°C. A tabela 7 apresenta os resultados do tratamento do material.

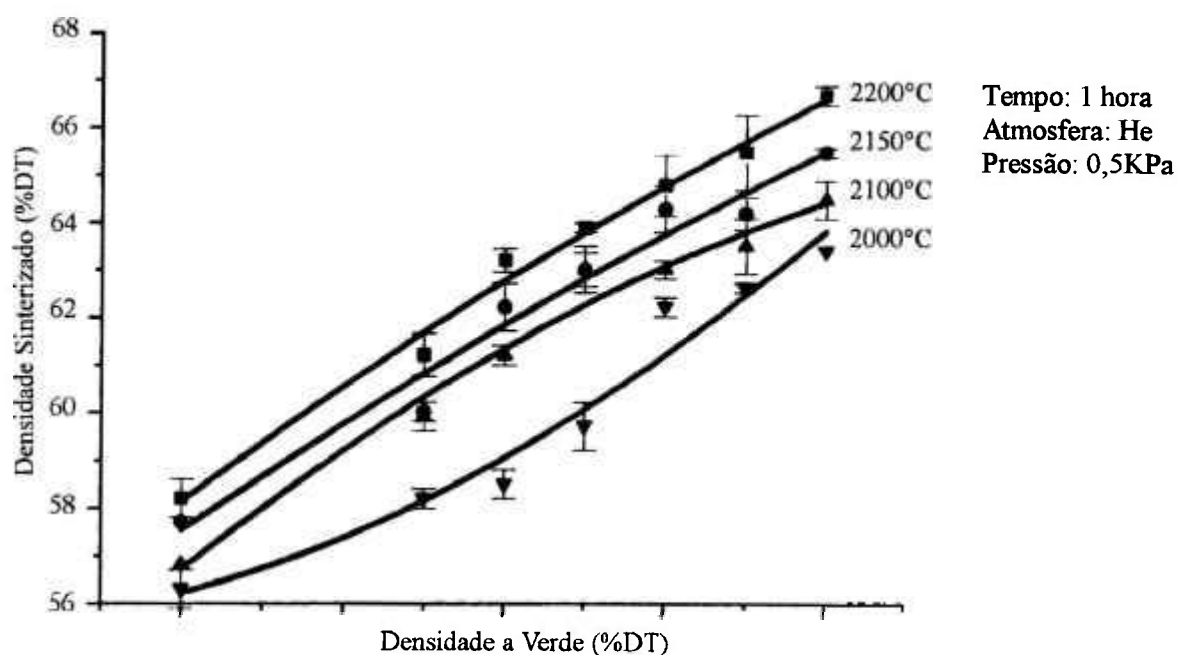


Figura 30 - Curva da densidade do sinterizado versus densidade a verde para diversas temperaturas de sinterização do material UF45.

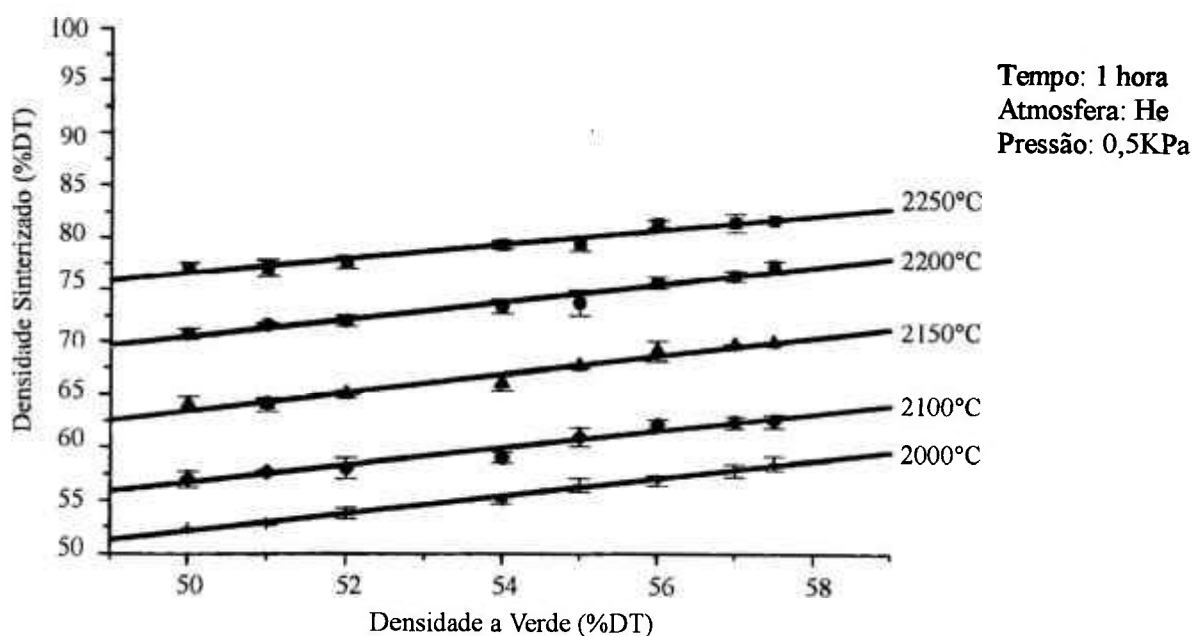


Figura 31 - Curva de densidade do sinterizado versus densidade a verde para diversas temperaturas de sinterização do material F1200.

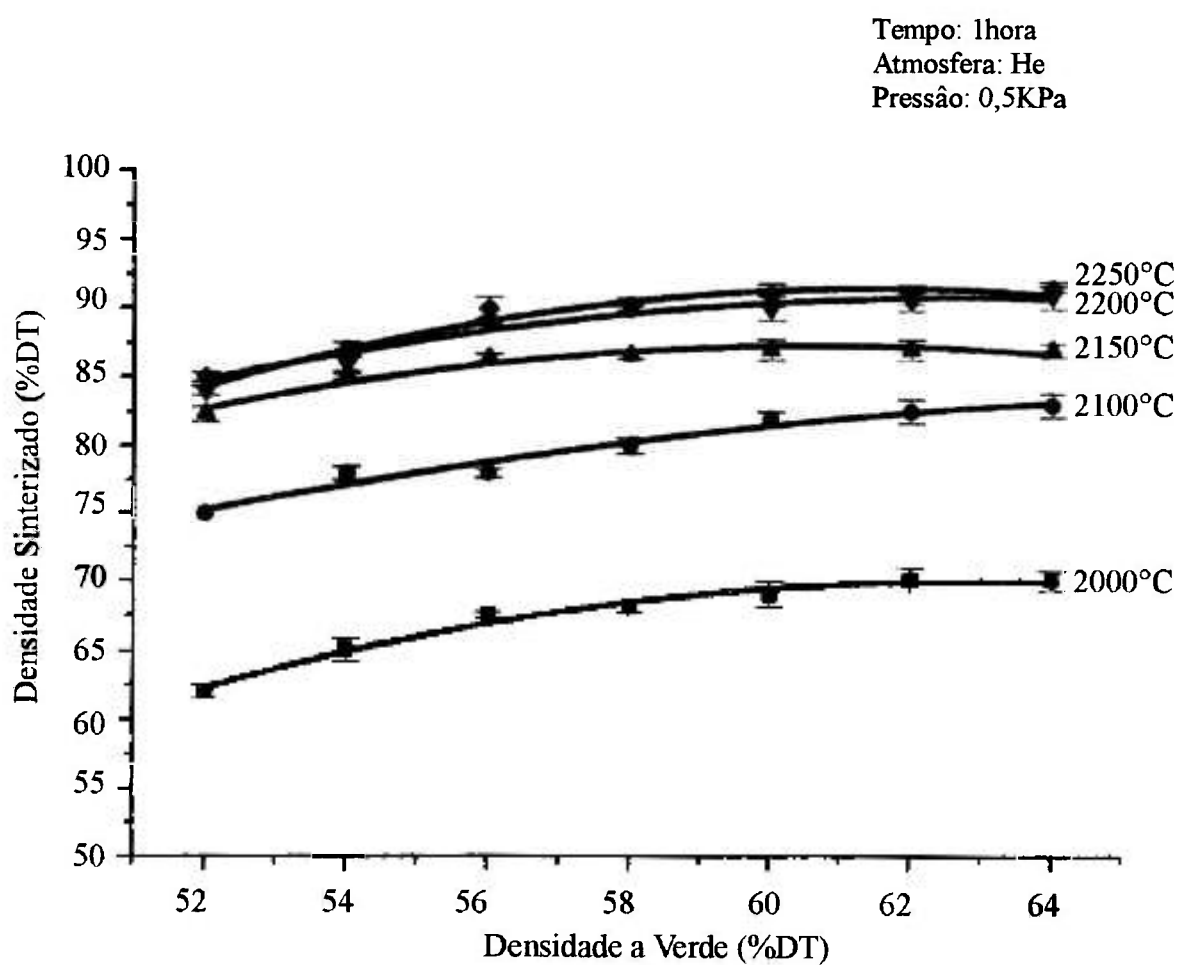


Figura 32 - Curva da densidade do sinterizado versus densidade a verde para diversas temperaturas de sinterização do material M.

Tabela 7 - Densidade dos sinterizados com o pó tipo MSS.

Pressão comp. 500MPa Densidade a verde (%DT)	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade do sinterizado (%DT)
63,0 ± 0,5	2200	79,3 ± 1,0
63,0 ± 0,5	2150	73,2 ± 0,7
63,0 ± 0,5	2100	65,4 ± 0,7
63,0 ± 0,5	2000	63,2 ± 0,3

Obs.: desvios calculados com dados de 5 pastilhas.

7.3.2 - Sinterabilidade com Aditivo

Com o uso de carbono como aditivo foi possível obter densidades maiores a temperaturas menores. Na sinterização do F1200 com aditivo de carbono obteve-se densidades de 87%DT a temperaturas de 2250°C. Com material moído M no qual foi adicionado carbono, obteve-se densidades em torno de 96-97%DT. Tanto o F1200 quanto o pó moído apresentaram maiores densidades com adição de carbono em torno de 3% em peso. Os resultados dos testes de sinterização são apresentados nos gráficos das figuras 33 e 34.

7.4 - Microestrutura

Os pós compactados e aquecidos a temperaturas menores que 2200°C ou compactados formados com pós muito grossos não atingiram densidades e resistências suficientes para a preparação de seção polida. Consequentemente a maioria das microestruturas foram observadas somente no microscópio eletrônico de varredura. Então, as principais caracterizações do material sinterizado se concentraram nas observações feitas no MEV das superfícies fraturadas. Além disto, este tipo de análise permitiu a observação das microestruturas em fase de sinterização, possibilitando analisar a formação de pescoços e a morfologia das partículas.

Com a observação da microestrutura foi possível identificar o início da sinterização e os mecanismos pelos quais a sinterização ocorria, sendo possível diferenciá-los.

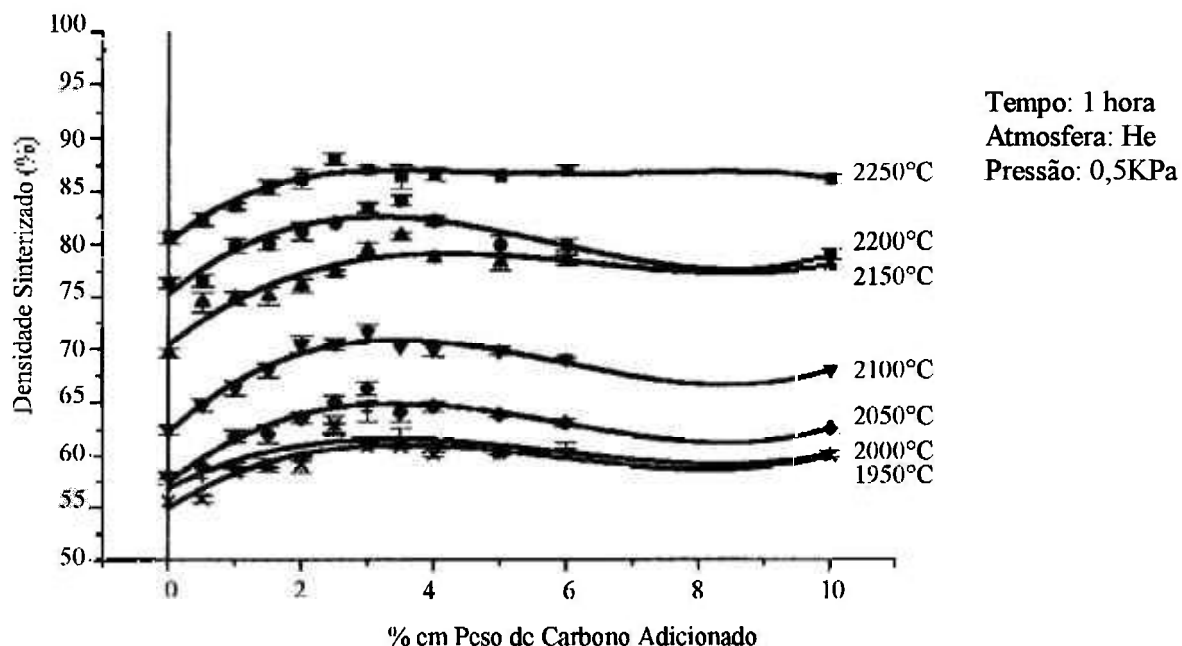


Figura 33 - Curva de densidade do sinterizado versus teor de carbono adicionado para o material F1200 em diversas temperaturas (densidade a verde = $57,8 \pm 0,5$ g/cm³).

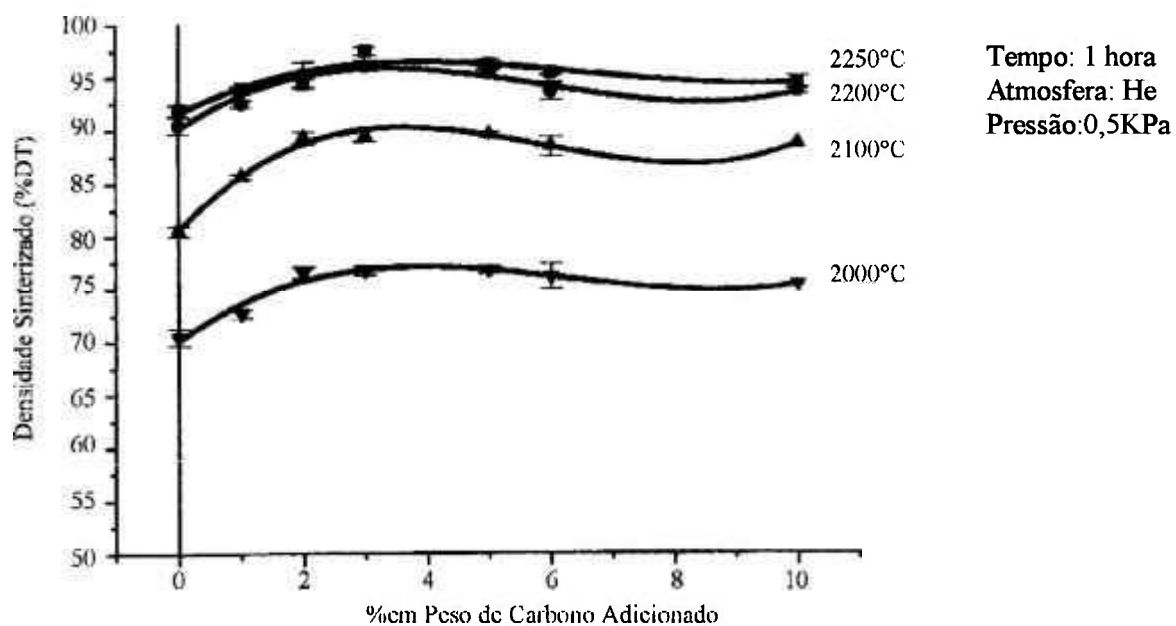


Figura 34 - Curva de densidade do sinterizado versus teor de carbono adicionado para o material M em diversas temperaturas (densidade a verde = $64,4 \pm 0,3$ g/cm³).

As observações das microestruturas pelo microscópio ótico somente foram feitas em sinterizados com densidades superiores a 85%DT, na qual foi possível polir e revelar os contornos de grão.

7.4.1 - Sinterizados com Pós de Partida UF45 e F1200

Para os compactos de carbetto de boro com o pó de partida, a densificação apresentou-se limitada mesmo a temperaturas elevadas em torno de 2250°C, principalmente para o UF45 que possuía uma área de superfície específica inferior. As microestruturas destes materiais sinterizados caracterizam-se por suas estruturas porosas interconectadas. Esta estrutura porosa forma uma rede que intermeia as regiões de aglomerados de grãos, os quais também são interconectados, mas por pequenos pescoços, ligando um domínio ao outro.

Esta estrutura pode ser vista nas micrografias de varredura (MEV) das regiões fraturadas dos sinterizados a temperaturas de 2250°C por 1 hora a partir dos pós UF45 e F1200, figuras 35a, 35b e 36. Pode-se observar a estrutura porosa também através da micrografia ótica da seção polida do sinterizado com o pó F1200 a temperatura de 2250°C, figura 37. Só foi possível obter a seção polida a partir do sinterizado com o pó F1200, visto que o sinterizado com UF45 apresentava-se tão poroso e com pouca resistência mecânica que não possibilitou o polimento.

Nas micrografias do sinterizado com o pó F1200 pode-se observar os grãos individuais, os quais são facetados e podem ser distinguidos pelos ângulos diedros formados na junção do contorno de grão com a superfície sólido-poro. Os grandes aglomerados sólidos são formados por diversos grãos, e são mais evidentes na seção polida, onde a região sólida (fase clara) aparece como domínios separados pela porosidade interconectada. Não foi possível atacar a seção polida para revelar os contornos de grãos, mas quando comparada com as micrografias do MEV pode-se observar que estes domínios são formados por diversos grãos.

Os diferentes estágios da estrutura durante a sinterização foram observados nos pós compactados e sinterizados por 1 hora em diferentes temperaturas de 1300 a 2250°C. As micrografias das fraturas do pó F1200 sinterizados a diferentes temperaturas são mostradas nas figuras 38 a 42.

Na figura 38, tem-se a microestrutura do pó compactado e aquecido a 1300°C, a estrutura do material praticamente não se alterou em comparação com a estrutura do pó apenas compactado. Este apresenta partículas com ângulos agudos e distribuição de tamanho de partículas correspondendo a distribuição do pó de partida.

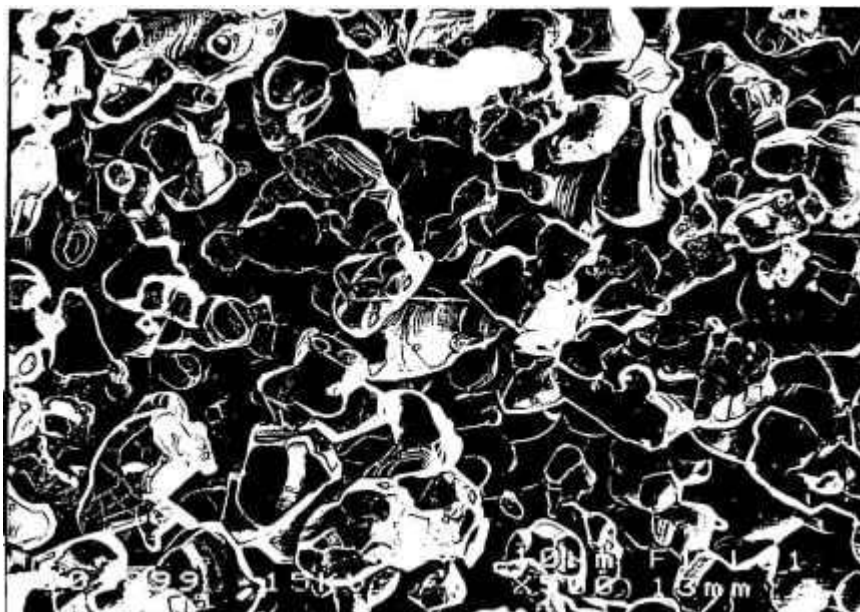


Figura 35a - Superfície de fratura do UF45 sinterizado a 2250°C, MEV.



Figura 35b Superfície de fratura do UF45 sinterizado a 2250°C, MEV, evidenciando a formação de pescoços.



Figura 36 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 2250°C, MEV.

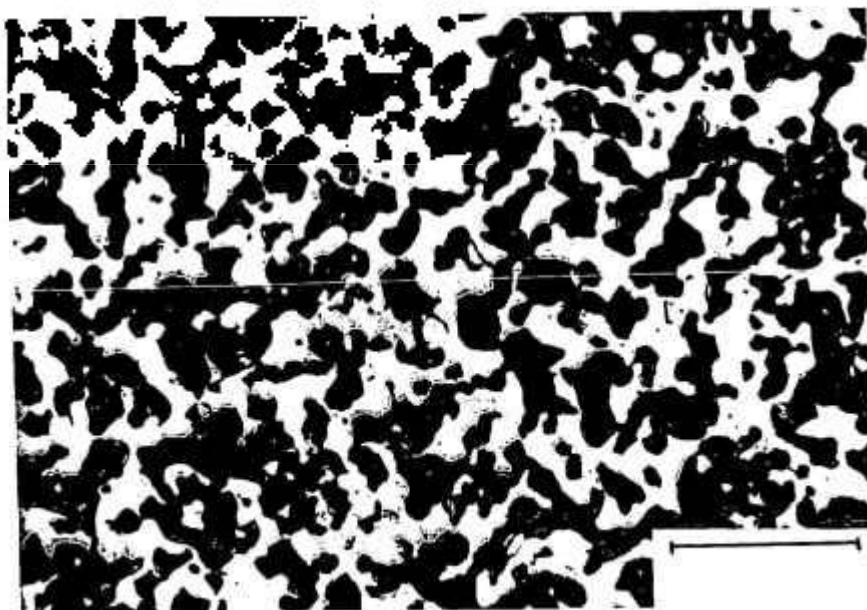


Figura 37 - Micrografia ótica do F1200 sinterizado a 2250°C.

A 1500°C (figura 39) uma pequena mudança na morfologia é observada. As superfícies das partículas não se apresentam tão ásperas e algum arredondamento das superfícies é observado.

A 1800°C (figura 40) já é possível observar o início da formação dos pescoços entre as partículas. As partículas ainda se apresentam facetadas, mas com maior grau de arredondamento das pontas e faces. A fração fina ainda está presente, mas em menor quantidade.

A 2000°C (figura 41) a microestrutura permanece similar ao pó compactado em termos de escala, as partículas possuem praticamente a mesma distribuição de tamanhos, mas com menor fração de finos. Há um grau maior de arredondamento das faces das partículas e a formação de pescoços é mais evidente que a 1800°C.

A 2200°C (figura 42) nota-se a formação de domínios, com as partículas completamente unidas por pescoços formando uma rede e separadas por grandes canais porosos, ela está coalescida. Pode-se notar os ângulos diedros e identificar os grãos finos com tamanhos em torno de 10µm.

7.4.2 - Sinterizados com Pó Moído M

A microestrutura das pastilhas sinterizadas do carbetto de boro a partir do pó moído apresentou características bem diferentes das estruturas do pó de partida F1200. A figura 43 mostra a micrografia da superfície de fratura MEV da pastilha sinterizada a 2250°C por 1hora, onde tem-se uma microestrutura mais compacta e com pouca porosidade. Nas micrografias óticas do material sinterizado com pó moído, figuras 44a e 44b, observa-se que a fração de poros é sensivelmente menor quando comparados com os sinterizados a mesma temperatura com o F1200.

Como este material apresentou densidade elevada e boa resistência mecânica, foi possível fazer o polimento e revelar os contornos de grão, como mostrado nas figuras 45a e 45b. O tamanho de grão estimado para os sinterizados a 2200°C é em média de 10µm e para 2250°C é em média de 40µm.

Foram analisados também, os diferentes estágios da sinterização do compactado a temperaturas de 1500 a 2250°C.

As micrografias das fraturas do pó M sinterizados a diferentes temperaturas são mostradas nas figuras 46 a 50. A 1500°C (figura 46) os sinterizados apresentaram as mesmas características dos sinterizados com F1200, a estrutura do material praticamente não se alterou em comparação com a estrutura do pó apenas compactado. As partículas apresentavam ângulos agudos e uma distribuição de tamanho de partículas bem larga, com partículas finas presentes.

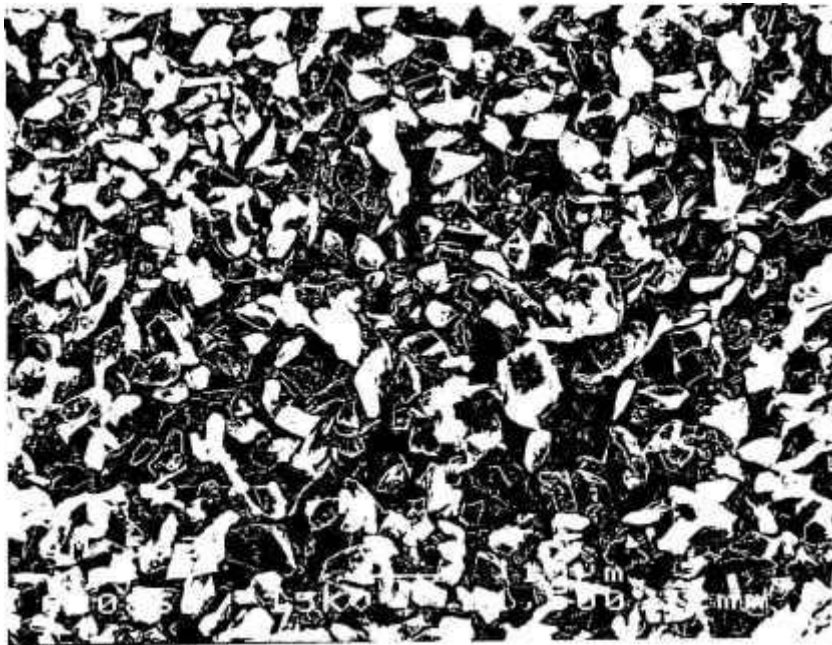


Figura 38 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 1300°C, MEV.



Figura 39 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 1500°C, MEV.



Figura 40 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 1800°C, MEV.

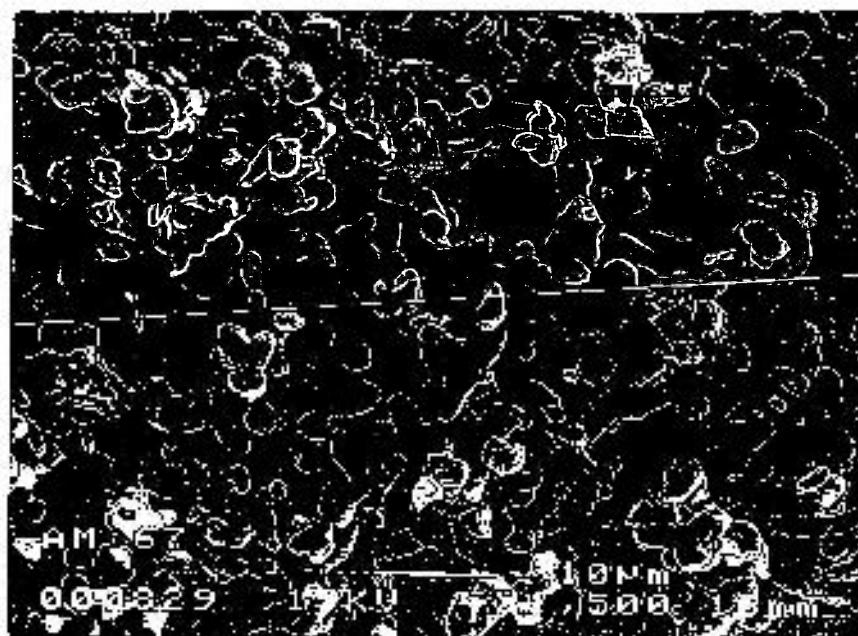


Figura 41 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 2000°C, MEV.

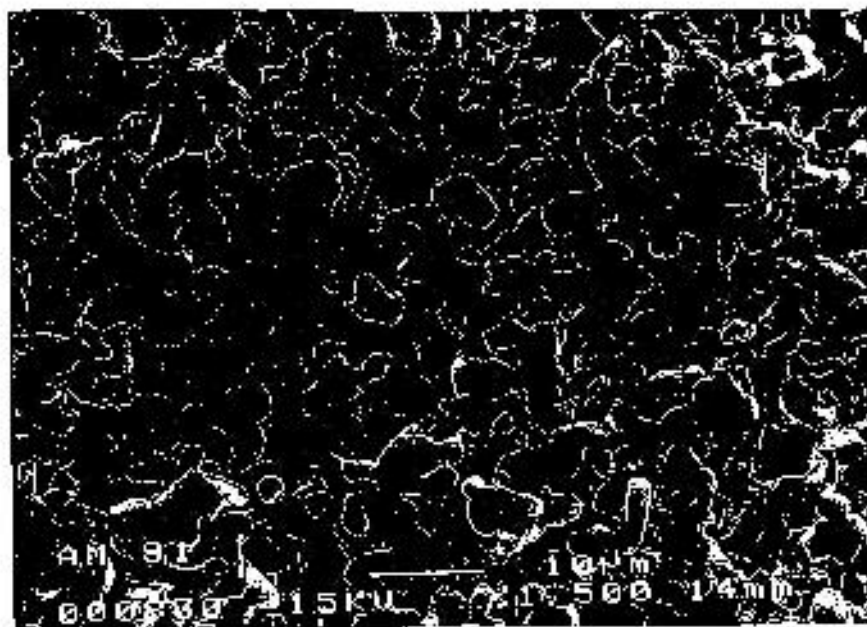


Figura 42 - Superfície de fratura do F1200 sinterizado a 2200°C, MEV.

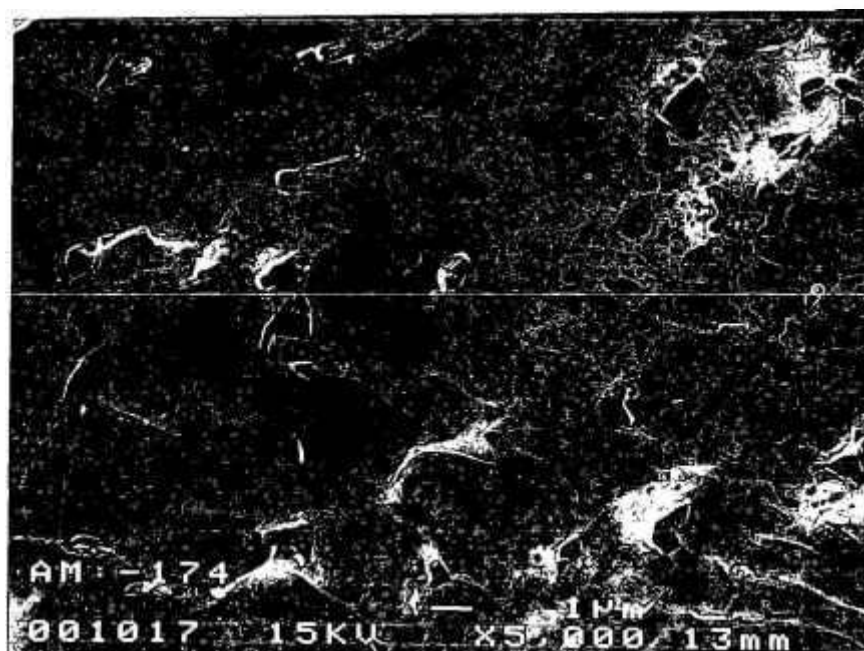


Figura 43 - Superfície de fratura do M sinterizado a 2250°C, MEV.

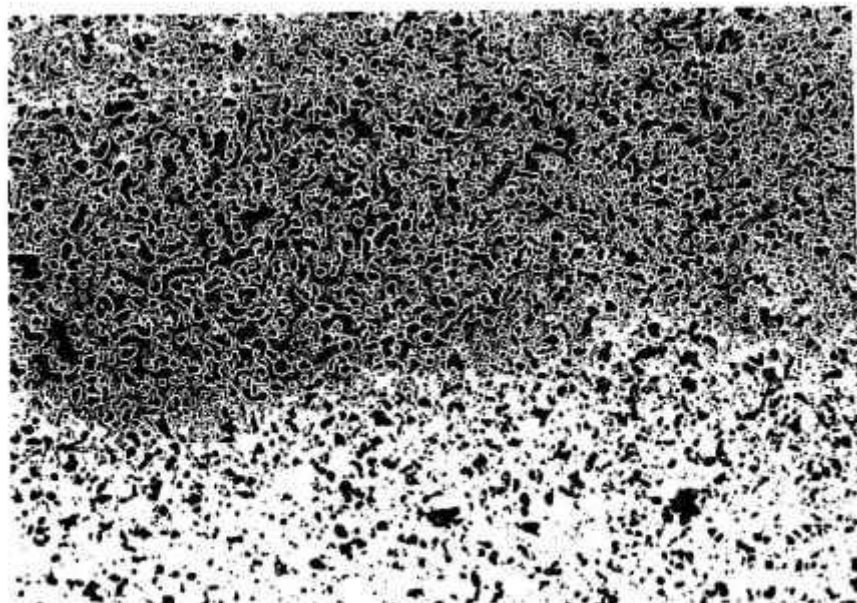


Figura 44a - Micrografia ótica do M sinterizado a 2250°C.

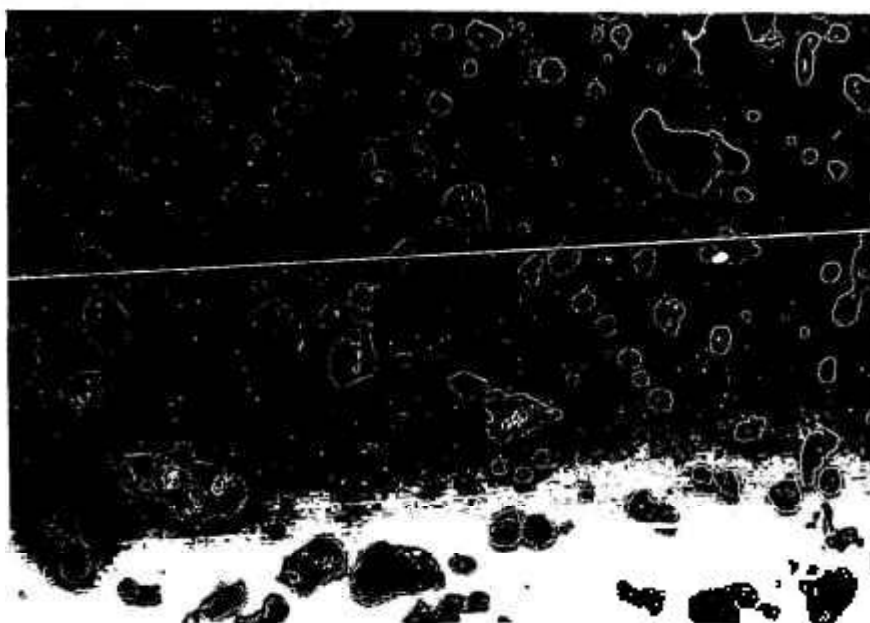


Figura 44b - Micrografia ótica do M sinterizado a 2250°C, com aumento maior.

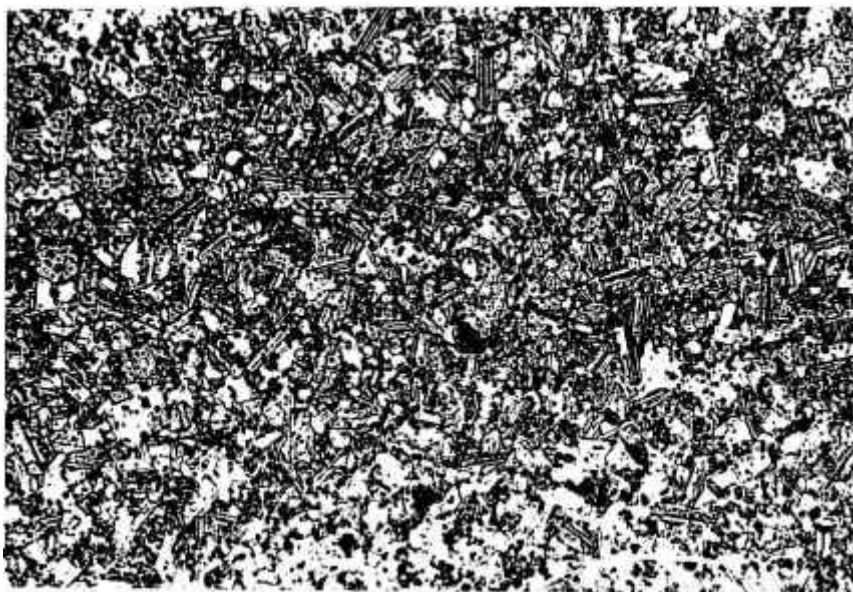


Figura 45a - Micrografia ótica do M sinterizado a 2250°C, polido e atacado.



Figura 45b - Micrografia ótica do M sinterizado a 2250°C, polido e atacado, com aumento maior.

A 1800°C (figura 47) pequenas mudanças na morfologia são possíveis de serem observadas, como o arredondamento das faces das partículas, e o desaparecimento de algumas partículas finas.

A 2000°C (figura 48) há a formação de pescoços ligando as partículas, a fração fina ainda está presente e a estrutura se apresenta tão fina quanto a estrutura do pó compactado.

A 2100°C (figura 49) os pescoços já estão bem formados, contudo a microestrutura ainda se apresenta tão fina quanto antes. O tamanho de grão, observado pela fratura, tem em média de 1 a 3 μm . A 2200°C (figura 50) observa-se a estrutura compacta, com tamanho de grão em média de 10 μm .

7.4.2.1 - Sinterizados com Pó MSS

Os pós compactados e sinterizados a altas temperaturas, do pó moído e lixiviado com solução sulfocrômica, apresentaram microestrutura porosa apesar do pó possuir uma área de superfície específica elevada. O desenvolvimento da microestrutura a várias temperaturas também foi registrado. As micrografias das pastilhas sinterizadas podem ser vistas nas figuras 51 a 56. Na figura 51, tem-se a microestrutura do pó compactado e aquecido a 1300°C, a estrutura do material praticamente não se alterou em comparação com a estrutura do pó apenas compactado. Este apresenta partículas com ângulos agudos e uma distribuição de tamanho de partículas bem larga.

A 1500°C (figura 52) uma pequena mudança na morfologia é observada. As superfícies das partículas não se apresentam tão ásperas e algum alisamento é observado. Algumas partículas finas desapareceram, mas ainda pode-se observar as partículas finas remanescentes.

A 1800°C (figura 53) já é possível observar a formação de pescoços entre as partículas e, em alguns casos as partículas formam densos blocos. As partículas ainda se apresentam facetadas, mas com maior grau de arredondamento das pontas e faces. A fração fina ainda está presente, mas em menor quantidade.

A 2000°C (figura 54) a estrutura já se apresenta coalescida, com todas as partículas interligadas por pescoços formando uma rede e separadas por poros, os domínios ainda se apresentam pequenos mas completamente interligados.

A 2100°C (figura 55) pode-se notar a mesma estrutura coalescida da fase anterior, mas com um aumento na escala. Os grãos estão maiores, assim como os poros. Os blocos sólidos e porosos estão melhor definidos.

A 2200°C (figura 56) os domínios densos estão crescidos e separados por grandes poros, é a estrutura completamente coalescida.



Figura 46 - Superfície de fratura do M sinterizado a 1500°C, MEV.

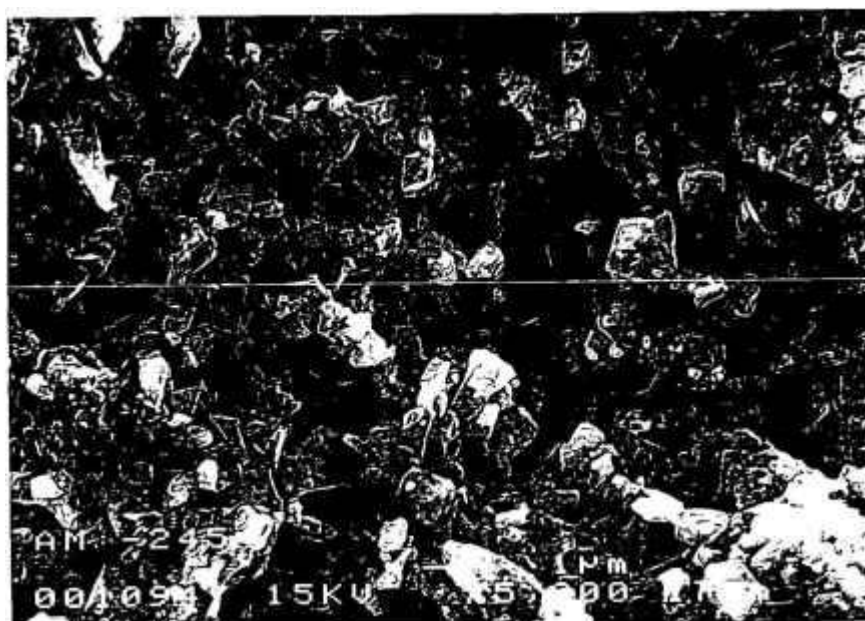


Figura 47 - Superfície de fratura do M sinterizado a 1800°C, MEV.

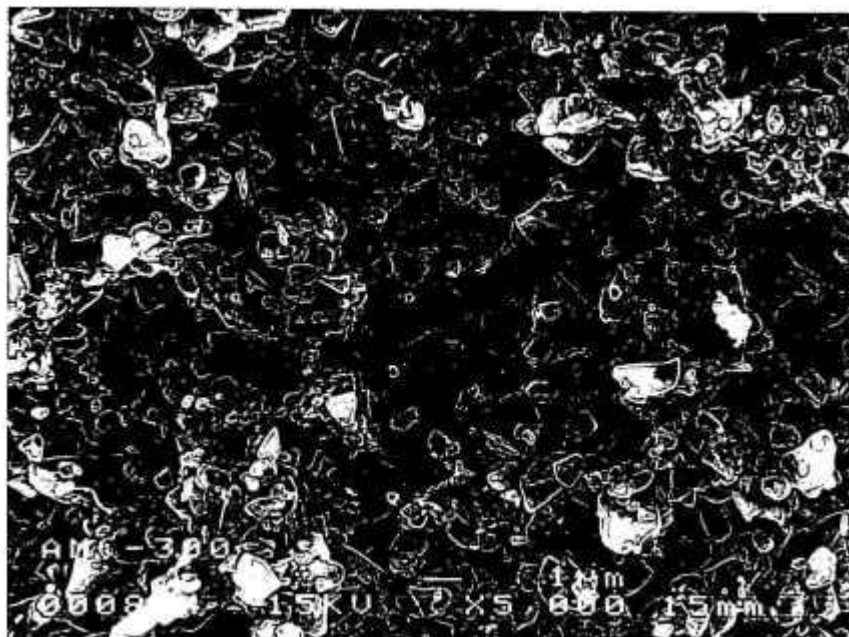


Figura 48 - Superfície de fratura do M sinterizado a 2000°C, MEV.

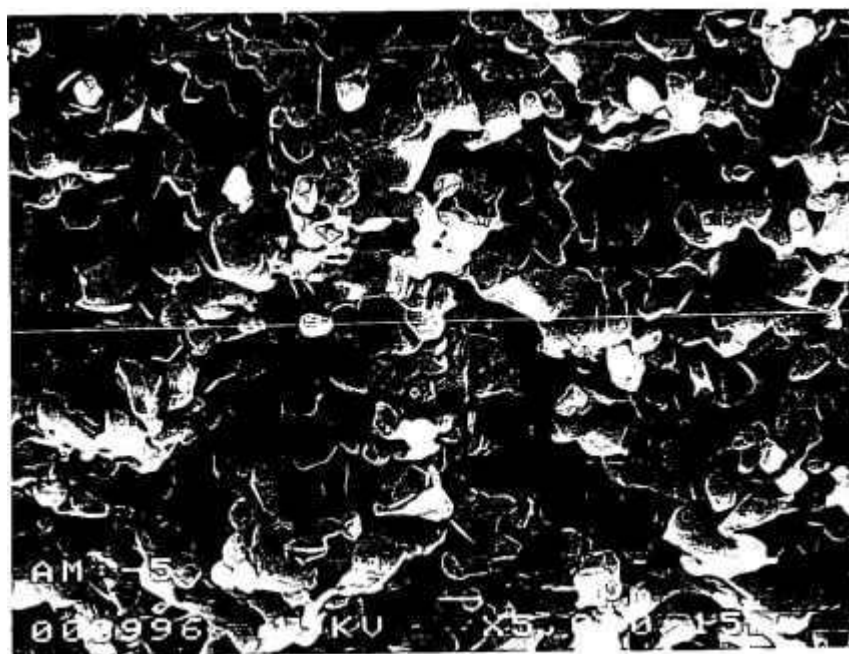


Figura 49 - Superfície de fratura do M sinterizado a 2100°C, MEV



Figura 50 - Superfície de fratura do M sinterizado a 2200°C, MEV.

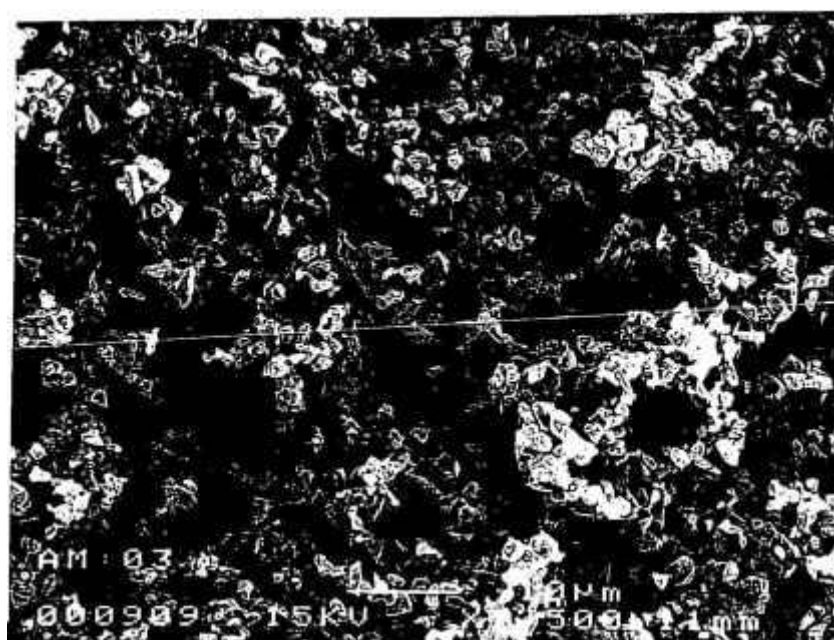


Figura 51 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 1300°C, MEV.



Figura 52 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 1500°C, MEV.

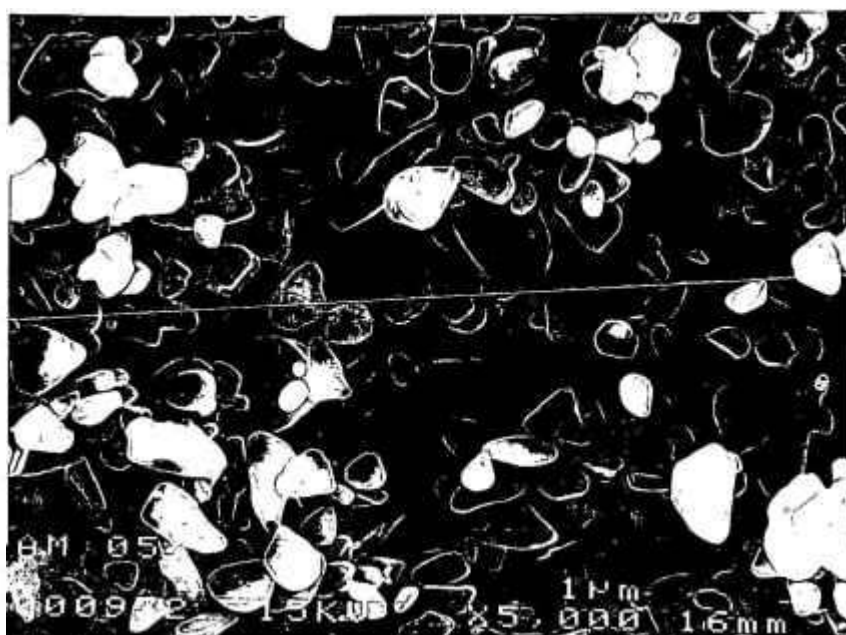


Figura 53 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 1800°C, MEV.

Apesar da limitada densificação, a resistência do material sinterizado cresce consideravelmente com a temperatura. Pós compactados e aquecidos a 1500°C apresentam razoável resistência, indicando a ligação entre as partículas.

7.4.3 - Sinterizados com Adição de Carbono

Para compactos sinterizados do pó moído com adição de carbono, a densificação aumentou apresentando densidades superiores a temperaturas menores. Contudo este aumento de densificação não foi tão significativo e as micrografias destes casos não se diferenciam muito das micrografias anteriores, como pode ser visto nas figuras 57 a 58.

Para o caso dos sinterizados do pó F1200 com adição de carbono, a densificação também não foi muito significativa e poucas diferenciações podem ser notadas nas micrografias em relação ao material sinterizado sem o uso de carbono, figuras 59 a 60.



Figura 54 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 2000°C, MEV.



Figura 55 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 2100°C, MEV.

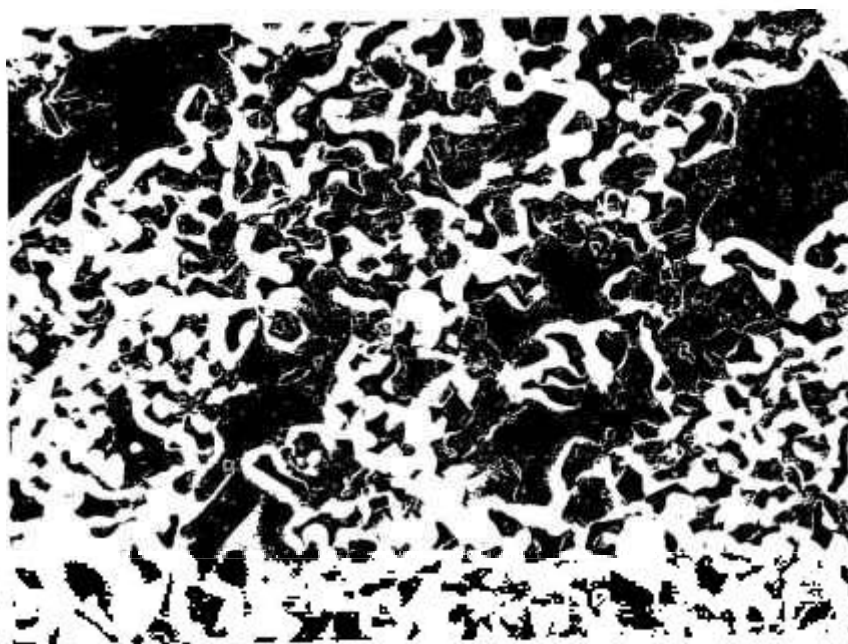


Figura 56 - Superfície de fratura do MSS sinterizado a 2200°C, MEV.



Figura 57 - Superfície de fratura do M com adição de 3% em peso de carbono sinterizado a 2000°C, MEV.

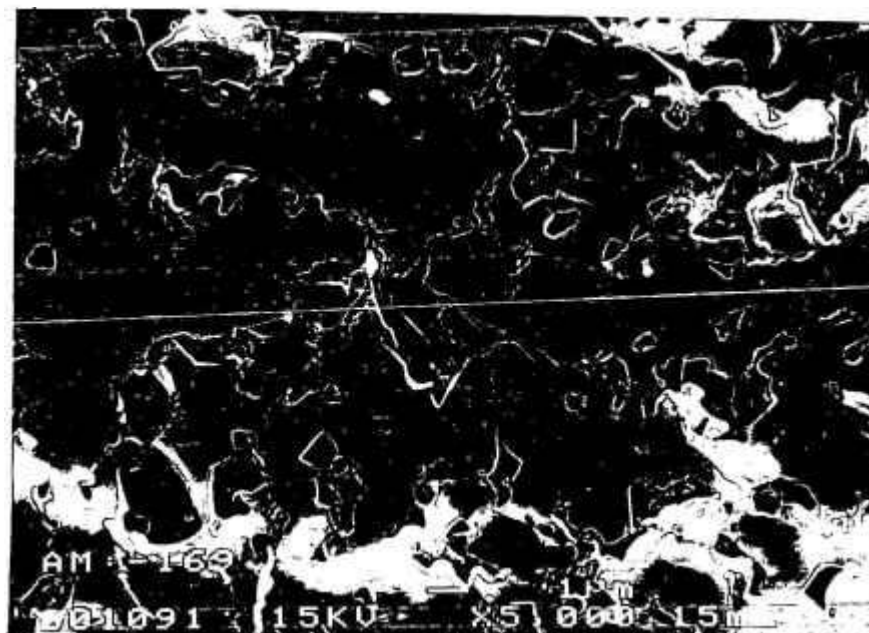


Figura 58 - Superfície de fratura do M com adição de 3% em peso de carbono sinterizado a 2200°C, MEV.

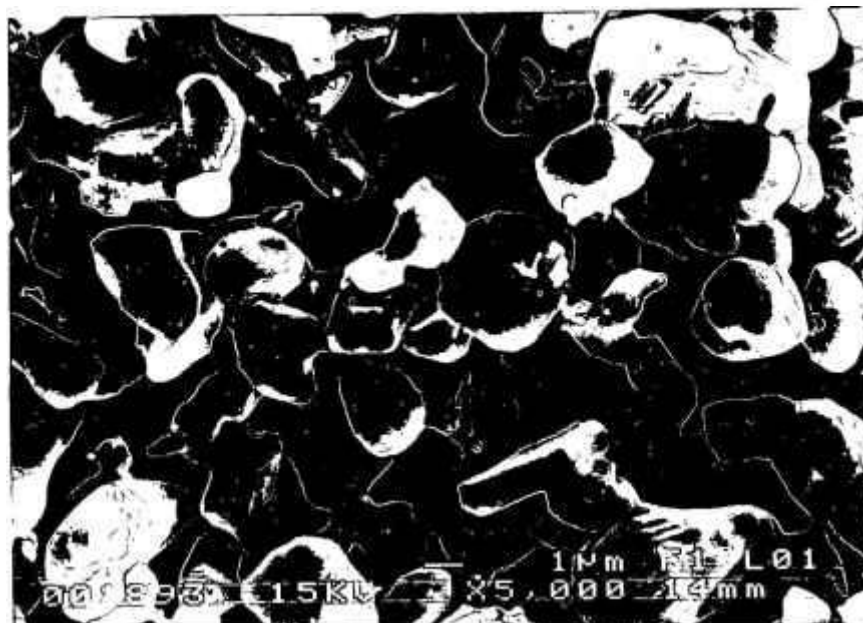


Figura 59 - Superfície de fratura do F1200 com adição de 3% em peso de carbono sinterizado a 2000°C, MEV.

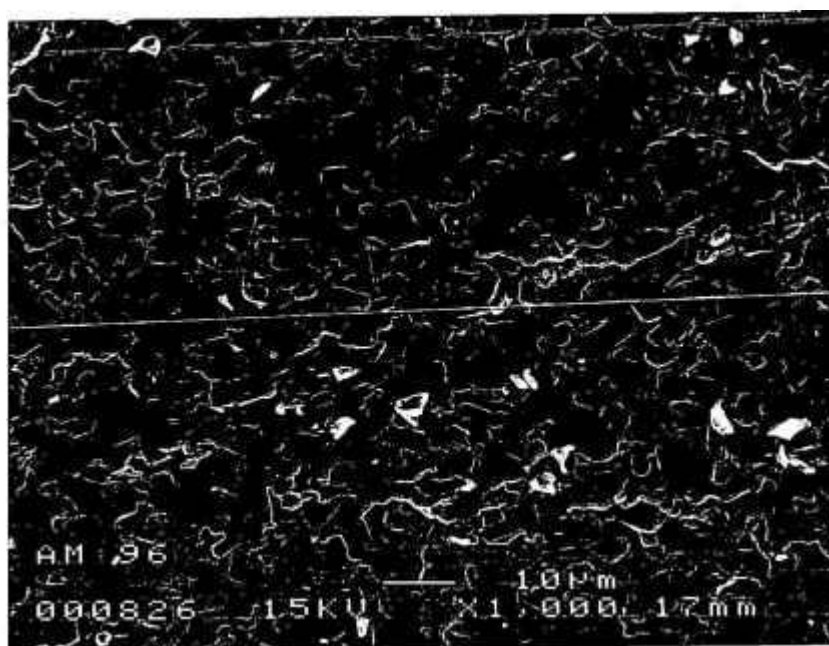


Figura 60 - Superfície de fratura do F1200 com adição de 3% em peso de carbono sinterizado a 2200°C, MEV.

8 - DISCUSSÃO

8.1 - Área de Superfície Específica

A utilização de materiais em pó com elevada área de superfície específica para promover a densificação é bem conhecida na tecnologia de processamento de pós. O potencial termodinâmico para a sinterização é maior para pós mais finos e o potencial para densificação também aumenta. Além disto, a concentração de contatos interpartículas é maior e consequentemente a quantidade de contornos de grão aumenta em compactos que utilizam pós mais finos. Esta mudança de escala fornece menores distâncias para difusão e uma dispersão mais fina de poros, condições que conduzem a densificação. Isto está de acordo com o encontrado neste trabalho, no qual pós mais grossos compactados, mesmo com adição de carbono não atingiram densidades elevadas, maiores que 90%DT, como o F1200 e o UF45.

Foi mencionado anteriormente no capítulo 5, que os materiais de partida, F1200 e UF45, possuem área de superfície específica consideradas relativamente baixas para a sinterização com densificação. Conforme foi constatado estes materiais não atingiram altas densidades ($> 90\%DT$), mas foi possível obter com o pó mais fino F1200 densidades superiores ao desejado para o uso em reatores nucleares (70-76%DT). A adição de carbono favoreceu a densificação e possibilitou baixar a temperatura de sinterização para este caso.

O material de partida UF45 não densificou, apesar de ser facilmente compactado. A sinterização a altas temperaturas apenas tornou o material um pouco resistente mecanicamente, devido provavelmente a formação de pescoços entre as partículas, sendo possível manuseá-lo. O tamanho grosseiro das partículas e os poucos pontos de contatos dificultaram sobremaneira o transporte de massa, sendo preciso transportar materiais por longas distâncias. Além disto, o potencial termodinâmico para a sinterização era bem reduzido, devido a pequena área de superfície específica do material.

Os resultados da densificação do pó moído M, do F1200 e do UF45 demonstram claramente a influência da área de superfície específica e do tamanho de partículas na sinterização desse material. A influência pode ser notada na diferença de densidades sinterizadas obtidas a várias temperaturas para cada tipo de pó, ilustrada nas figuras de 30 a 32. O aumento da área de superfície específica, aumenta o potencial termodinâmico para a sinterização. Ou seja, o processo de transporte de matéria é facilitado, os mecanismos de densificação estarão mais ativos e consequentemente o

material com maior área de superfície específica apresentará sinterizados com maiores densidades.

Para estes materiais que apresentavam aproximadamente a mesma composição química de partida, considerou-se apenas os mecanismos de densificação, os quais estão mais ativos para áreas de superfície específica maiores. Entretanto, outros processos envolvendo modificação da microestrutura podem reduzir a energia livre do sistema sem ocorrer a contração. É o caso do material moído e lixiviado com solução sulfocrômica MSS, o qual tinha razão B/C diferente dos demais e que apesar de possuir área de superfície específica elevada, não apresentou os resultados esperados de densificação. Já com área de superfície específica 2 a 3 vezes maiores que o F1200, apresentou densidades iguais ou inferiores a este após a sinterização.

8.2 - Processo de Coalescimento

Pós compactados de carbetos de boro com composição próxima do B_4C , no caso o material MSS, desenvolveram um tipo de microestrutura durante o aquecimento que é característica dos materiais chamados de "não sinterizáveis". Esta microestrutura é claramente diferenciada da microestrutura desenvolvida a partir de pós compactados com carbono livre, quer seja adicionado ou do próprio material de partida. Para esta comparação deve-se considerar que o MSS possuía uma área de superfície específica superior ao F1200, e no entanto ao ser sinterizado não atingiu densidades superiores ao F1200, como ocorreu com o material apenas moído M, que possuía área de superfície específica mais próxima do MSS. Além disto, a densidade a verde das pastilhas compactadas do MSS era maior que a obtida com o pó F1200.

Muitas das mudanças microestruturais que ocorrem durante o aquecimento do B_4C são típicas de sistemas não densificantes, mas não necessariamente significam condições limitadas de densificação. As características microestruturais desenvolvidas nos pós compactados de B_4C com menor teor de carbono livre são: o crescimento considerável do tamanho de poros e a formação da fase densa, domínios policristalinos, que em conjunto com o crescimento de grão, constituem a microestrutura coalescida no sistema. Estes são os desvios significativos do comportamento de um sistema densificante e estão evidenciados nas figuras 56 (MSS sinterizado a $2200^{\circ}C$) e 50 (M sinterizado a $2200^{\circ}C$), que mostram as microestruturas do pó compactado e sinterizado sem carbono livre e o sinterizado com carbono livre.

Uma observação importante é que a uma dada temperatura, os pós compactados sem carbono livre estão fortemente coalescidos, enquanto os pós compactados com carbono livre não estão ainda densificados. Esta observação pode ser

comprovada ao comparar-se as figuras 54 (MSS sinterizado a 2000°C) e 48 (M sinterizado a 2000°C). Nos pós compactados sem carbono livre, os grandes poros e os domínios policristalinos, característicos da condição "não sinterizável", são evidentes a temperaturas próximas de 2000°C e se formam a etapas anteriores onde considerável densificação pode ocorrer. Os pós compactados com carbono livre não formam a microestrutura altamente coalescida e iniciam a densificação a temperaturas abaixo de 2000°C.

O coalescimento da estrutura poro-grão foi a característica marcante das microestruturas dos materiais que não densificaram. O coalescimento é designado aqui como um processo de consolidação das fases individuais (poro e sólido) no qual o crescimento destas fases acompanha o processo. É importante notar que este se manifesta a temperaturas acima de 1700°C, ou seja a temperaturas bem abaixo do ponto onde qualquer densificação significativa tenha ocorrido a qualquer composição investigada.

O desenvolvimento da microestrutura coalescida pode ser razoavelmente explicado com as informações presentes no item 7.4.1 e 7.4.2.1 As micrografias fornecem uma ilustração das etapas destas microestruturas a várias temperaturas, e os resultados de densidade fornecem características suplementares. Principalmente os resultados do MSS, fornecem resultados mais representativos do B₄C, devido a sua estequiometria estar mais próxima.

O pó MSS compactado e aquecido a 1300°C apresenta alguma resistência mecânica, evidenciando que a formação de pescoços entre as partículas havia começado. Contudo a microestrutura não apresentava nenhuma mudança significativa em relação ao material apenas prensado. Embora essas características não sejam facilmente observáveis, é provável que alguma superfície se apresentasse alisada. Isto é esperado, desde que as perturbações das superfícies e o contato entre as partículas representem as curvaturas com os maiores gradientes termodinâmicos.

Nos pós compactados e aquecidos a 1500°C é possível observar uma mudança na microestrutura principalmente na morfologia das partículas. O aparecimento de superfícies mais arredondadas, lisas, indica que o transporte de massa está ativo. A não densificação sugere que o mecanismo ativo seja o de transporte de superfície/superfície, tal como difusão por superfície ou por fase vapor. Por tais mecanismos a tendência da redução da energia livre é feita pela eliminação de pontas agudas e curvaturas extremas de superfícies das partículas e pontos de contato. A redução de área de superfície específica não é acompanhada pela remoção dos poros, mas sim pelas mudanças morfológicas.

Estas modificações morfológicas na microestrutura, o crescimento de poros e grãos, estão evidentes nos pós compactados e sinterizados a 1800-2000°C. A diminuição da área de superfície específica é acompanhada pela consolidação das fases. Os grãos são facetados e as conexões por pescoços são alisadas pela formação do ângulo diedro, correspondendo a intersecção da superfície com o contorno de grão. Esta estrutura persiste

durante o aquecimento a temperaturas de 2250°C onde a densificação poderia ocorrer, mas é relativamente não efetiva.

Pós compactados e aquecidos a 2250°C exibem uma microestrutura composta de densos domínios policristalinos interconectados por pequenos pescoços e separados por grandes canais porosos.

Para compreender melhor como tal microestrutura se desenvolve é razoável considerar o processo de crescimento de grãos e poros. O crescimento de grão é um processo comum em sistemas onde apreciável densificação já tenha ocorrido, mas no B₄C o processo ocorre sem a densificação. E o processo de crescimento de poros observado no B₄C se dá de forma única. Ambos os processos podem ser descritos em termos dos mecanismos de transporte de massa por superfície/superfície, pelo potencial termodinâmico dos gradientes de curvatura e a tendência de eliminação das superfícies livres.

8.2.1 - Densificação do Material Coalescido

A consolidação dos domínios sólido e de poros, ou melhor, coalescimento na microestrutura do carbetto de boro, coincide com o momento onde a densificação é severamente limitada. Esta característica não é única para sistemas de sólidos covalentes primários e tem sido observada em outros sistemas. GRESKOVICH e ROSOLOWSKI ^{/10/} observaram o coalescimento em compactos de SiC e Si e concluíram que a densificação foi inibida pela estrutura coalescida. O uso adequado de aditivos evitava o coalescimento e apreciável densificação ocorria.

Com a microestrutura coalescida, os processos cinéticos responsáveis pela densificação são de qualquer maneira ineficientes, pois uma vez coalescido nenhum dos materiais sofreu posteriormente contração, mesmo a temperaturas elevadas. Conforme a área de superfície específica do compactado diminui, o potencial termodinâmico também diminui. A redução de área por si só não é o fator crítico, mas principalmente a maneira pela qual esta área é reduzida. A formação de uma configuração microestrutural coalescida é mais crítica.

Pode-se supor, ao invés do coalescimento, que a cinética seja intrinsicamente lenta para o B₄C e que nenhum mecanismo de densificação esteja disponível verdadeiramente, provocando a formação desta estrutura e consequentemente a não densificação. O uso de aditivos pode favorecer os mecanismos de densificação, evitar o coalescimento da estrutura e densificar. Contudo esta suposição é discutida por DOLE e PROCHAZKA ^{/9, 83/}, visto que com velocidades de aquecimento mais rápidas do pó compactado de B₄C na sinterização, este apresenta densidade superiores, ou seja, a não densificação não é inerente ao material, mas surge a partir da formação da estrutura

coalescida. Eles acreditam que a velocidade elevada de aquecimento do material aumenta a densificação, porque o pó compactado pode ser aquecido a temperaturas onde a densificação ocorra, antes de tornar-se fortemente coalescida. E isto é uma indicação de que o B_4C não é intrinsecamente "não sinterizável", mas o coalescimento durante o processo de aquecimento torna as condições de densificação limitadas.

Considerando agora, a microestrutura do MSS compactado e aquecido a $2200^{\circ}C$ (figura 56), onde as dimensões dos grãos e dos poros são aproximadamente iguais, de acordo com as análises de KINGERY e FRANÇOIS /44, 80/, quando a razão entre o tamanho de poro e grão é unitária, o poro poderá contrair somente quando o ângulo diedro exceder 120° . Desde que o ângulo diedro observado para o B_4C é de 60 a 120° , sugere-se que a contração do poro será dificultada (item 4.5).

GRESKOVICH e ROSOLOWSKI /10, 70/ propuseram que quando a microestrutura está coalescendo, a falta de densificação pode ser atribuída ao pequeno número de contornos de grãos disponíveis para atuar como fontes de matéria e sorvedouro de lacunas. Isto é razoável desde que muitos dos contornos de grão estão encobertos, dentro dos domínios e não adjacentes aos poros. Também as distâncias de difusão associadas com os grandes poros devem ser excessivas. Sob estas condições a velocidade de densificação deveria ser pequena, quase nula.

Sob este ponto de vista sugere-se que as barreiras para densificação estão correlacionadas com barreiras cinéticas e não com as termodinâmicas utilizadas para explicar a estabilidade dos poros baseados na razão dos tamanhos de poros e grãos. Entretanto, ambos os tipos de barreiras podem estar afetando a densificação. A maior diferença entre os dois argumentos é o efeito do crescimento de grão na contração do poro. Na abordagem termodinâmica, o crescimento de grão fornece uma configuração microestrutural que é favorável a remoção dos poros. De acordo com a abordagem cinética, o crescimento de grão irá favorecer a estabilidade dos poros, uma vez que irá eliminar contornos de grão necessários para a densificação.

Em ambos os casos, o avanço do processo de coalescimento irá diminuir a densificação. O inverso do coalescimento, qual seja, a formação de uma microestrutura com uma dispersão uniforme de finos poros irá conduzir a densificação, a partir de qualquer ponto de vista. Mas numa microestrutura grossa, coalescida, o transporte de matéria necessário para uma configuração mais sinterizável não é praticável.

É difícil distinguir a predominância das barreiras cinéticas ou termodinâmicas. O fator mais relevante é que a formação de uma microestrutura coalescida, e especificamente a geração de grandes poros, é o importante fator que governa a densificação do B_4C . Em essência, o sistema reduz a energia interfacial de tal maneira que a configuração microestrutural gerada dificulta a densificação. Barreiras termodinâmicas e cinéticas podem estar atuando, uma vez que não são mutuamente exclusivas, podendo ser até mesmo

cooperativas. É provável que os grandes poros tornem-se termodinamicamente estáveis. Ao mesmo tempo a remoção dos pequenos poros, ainda instáveis, pode ser limitada pelas velocidades cinéticas insuficientes.

8.3 - Efeito do Carbono na Sinterização

O efeito do carbono na sinterização do B_4C pode ser notado principalmente na observação das diferenças entre as microestruturas desenvolvidas na sinterização do material MSS e o moído M com e sem adição de carbono. O material MSS praticamente não possui carbono livre e possui uma razão B/C muito próxima da estequiométrica, enquanto que o material M possui carbono livre e para este ainda foi adicionado carbono via resina fenólica.

A adição, ou existência de carbono livre no B_4C possibilita que pós compactados de carbeto de boro aquecidos a $2200^{\circ}C$ alcancem densidades superiores a 95%DT. A eficiência na densificação do carbeto de boro dopado pode ser observada pelo desenvolvimento da microestrutura. A figura 57 mostra a microestrutura do pó M compactado com 3% de carbono e aquecido a $2000^{\circ}C$. Comparando esta microestrutura com o material MSS sinterizado a $2200^{\circ}C$ figura 56, nota-se a significativa diferença entre elas. No sinterizado com dopante, o processo de coalescimento não é observado. As partículas tem aparência ainda áspera e as superfícies não estão tão arredondadas. O tamanho médio dos grãos são pequenos, há uma grande fração de grãos finos presentes e a estrutura de poros é fina. A morfologia mantém alguma similaridade com a estrutura como prensada. As partículas estão ligadas por pescoços e em alguns locais há a formação de pequenos blocos.

O principal efeito do carbono é a sua influência no processo de coalescimento. O transporte por superfície, responsável pelo coalescimento no material sem carbono livre é de algum modo retardado no material dopado. Como resultado, a formação de partículas alisadas e o crescimento da fase porosa não ocorrem de forma tão dominante, nem os grãos tendem a formar grandes domínios isolados. Alguma mudança microestrutural é esperada, considerando o transporte de massa superficial.

Quando o material é aquecido a temperaturas mais elevadas o pó compactado densifica. Os poros tornam-se mais descontínuos devido ao decréscimo da fração volumétrica de poros, mas é disperso em frações finas. Isto ilustra uma importante diferença entre densificação e coalescimento. O coalescimento promove a separação das fases, a fração volumétrica de cada fase se mantém, enquanto na densificação ocorre a desconexão da fase porosa e sua fração diminui, mas a fração sólida mantém-se conectada e torna-se uma matriz com poros dispersos. Como os poros tornam-se isolados e finamente dispersos

o processo de densificação pode ocorrer com a contração e remoção dos poros. O processo de coalescimento pode estar ativo, mas é lento, e o processo de densificação predomina a altas temperaturas.

Algum processo de transporte por superfície é sugerido para o processo de coalescimento do B_4C sem carbono livre. Entretanto, o processo específico, tanto por fase vapor ou por difusão superficial, não tem sido identificado. GRESKOVICH e ROSOLOWSKI ^{/10/} propuseram que a difusão superficial era o mecanismo predominante durante o processo de coalescimento do SiC . Isto é baseado nas medidas de redução de área de superfície específica em função do tempo.

Tem-se proposto que o oxigênio deva ser o elemento que controla a sinterização do SiC pelo aumento da razão entre a energia interfacial do contorno de grão e da interface sólido vapor e então diminuição do ângulo diedro. Embora estes efeitos não aparentem ser crítico para o B_4C , a presença de mais de 1% de teor de oxigênio no pó e teores próximos de 10ppm na atmosfera de sinterização sugere que o oxigênio poderia ser crítico.

Dados termodinâmicos descritos no capítulo 5 referentes a afinidade do oxigênio na amostra, mostram que este pode estar presente em porções significativas durante o processo de coalescimento e afetar este sistema.

Acredita-se que o oxigênio possa promover a difusão superficial no B_4C , uma vez que ele permaneça na superfície da partícula ou do grão, embora a maneira pela qual ele promova a difusão superficial seja desconhecida. Possivelmente a formação de um filme óxido na superfície poderia favorecer um caminho de difusão rápido para o material. Tal filme óxido a temperaturas maiores que $1000^{\circ}C$ poderia estar provavelmente na forma estável condensada, tal como é o B_2O_3 (óxido de boro). Desde que o B_2O_3 é líquido acima de $460^{\circ}C$, o filme óxido poderia ser um caminho de difusão rápido ^{/9/}.

O carbono livre no pó compactado de B_4C poderia reduzir o óxido de boro e formar gás CO e B_4C sólido a temperaturas acima de $1500^{\circ}C$, pois a energia livre associada a reação decresce com o aumento da temperatura e torna-se negativa a temperaturas acima de $1500^{\circ}C$. Então, com o aumento da temperatura, a redução do óxido de boro pode tornar-se mais ativa. A reação de redução é de fato, um método usado comercialmente para formar B_4C ^{/10/}.

O oxigênio, na forma de B_2O_3 , é removido do B_4C durante o aquecimento tornando-se volátil. Isto apresenta a possibilidade de transporte de massa via vapor, como um mecanismo para o coalescimento. A pressão de vapor do carbono a $2000^{\circ}C$ é muito pequena e a do boro é razoavelmente alta, mas a elevada pressão de vapor de seus óxidos sugere uma alternativa mais viável para transporte do boro. Os óxidos de boro com maiores pressões de vapor nas condições de interesse são B_2O_3 , B_2O_2 e BO . Igualmente a pressão

de vapor de equilíbrio do CO e CO₂ é suficiente para que o transporte de massa de carbono através da fase vapor ocorra.

O exato mecanismo de transporte não pode ser determinado a partir das informações colhidas aqui, desde que diferentes esquemas são possíveis. É possível que um componente, o carbono, seja transportado por difusão superficial enquanto o boro migra através da fase vapor. A predominância do mecanismo pode até mesmo mudar com a temperatura. Por exemplo, a difusão superficial pode predominar nas primeiras etapas, com o transporte da fase vapor predominando a altas temperaturas. A adição de carbono pode inibir o transporte por superfície e o coalescimento, e pode limitar a atividade do oxigênio. Pode ser que a desoxidação anterior do B₄C pelo carbono seja essencial.

O grau de densificação é dependente da quantidade de carbono adicionado, contudo isto não ficou tão evidenciado quando comparado com os dados da literatura ^{/1, 2, 9/}, na qual encontrou-se aumentos significativos na densidade dos sinterizados, com pequenas adições de carbono. Isto provavelmente ocorreu devido a quantidade de carbono livre já existente no material de partida. Sem a adição de carbono para o pó moído foi possível obter densidades de 92%DT e com adição de 3% de carbono a densidade chegou a valores maiores que 95%DT. O material sem carbono livre MSS não atingiu densidades altas (maiores que 80%DT) mesmo a elevadas temperaturas, 2250°C.

O teor ótimo de 3% de carbono adicionado para o F1200 e M para atingir maiores densidades de sinterizados, coincide com os teores ótimos também encontrados por SCHWETZ e GRELLNER ^{/2/}. Contudo, conforme DOLE ^{/9/}, estes teores de adição não levam em consideração os teores de residuais já existentes no material. Os 3% adicionados, mais os teores de carbono livre já existentes no material, correspondem no total de carbono livre teores em torno de 4,3%. Os teores ótimos de carbono encontrado por Dole, correspondem a 6%.

O teor ótimo de 3% de carbono adicionado corresponde para este caso, a quantidade de carbono necessária para evitar o coalescimento da maioria das superfícies do pó compactado. Teores menores poderiam não ser suficientes para evitar a ação do transporte por superfície e coalescer parte do material, dificultando a densificação.

Baseados nos resultados experimentais, pode-se observar que o processo de densificação do B₄C com carbono livre somente se torna ativo a temperaturas superiores a 2000°C para os pós utilizados no estudo. A 2000°C, a densidade do pó M com 3% de adição de carbono atingiu densidades não superiores a 80%DT e aproximou-se de 90%DT a temperaturas de 2100°C. A temperatura necessária para obter densidades superiores a 95%DT foi de 2200°C e está de acordo com os outros estudos ^{/2, 3, 9, 63, 68, 59/}. SCHWETZ e GRELLNER ^{/2/} encontraram esta densidade a temperaturas de 2150°C, contudo eles utilizaram pós com área de superfície específica maiores que 20m²/g.

9 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

9.1 - Conclusões

Na sinterização sem o uso de pressão do material de partida do carbeto de boro, F1200, obteve-se densidades em torno de 75%DT a temperatura de 2200°C e densidades em torno de 80%DT a temperatura de 2250°C. Ou seja, é possível obter pastilhas para reatores nucleares tipo PWR a partir deste material de partida, visto que nos reatores deste tipo a densidade utilizada é de 70 a 76%DT. Contudo este material apresenta teores de carbono livre em torno de 1,3% em peso, que podem ser prejudiciais no uso deste dentro do reator.

Já o material de partida UF45 não apresentou densificação significativa mesmo a temperaturas elevadas, devido a sua distribuição granulométrica grosseira, e baixa área de superfície específica.

Com a moagem do pó F1200 obteve-se pós com distribuição de tamanho de partículas menores, sendo então possível atingir densidades maiores a temperaturas menores. Densidade de 70 a 76%DT foi obtida a temperatura de 2100°C, e densidade de 95%DT a temperaturas de 2200°C. Este material também apresentava carbono em excesso em relação a razão estequiométrica do B_4C (1,3% de carbono em peso).

A lixiviação com solução sulfocrômica do pó moído retirou o carbono em excesso e obteve-se um material com uma relação B_{total}/C_{total} mais próxima da razão estequiométrica do B_4C . O material lixiviado com solução sulfocrômica, MSS, ao ser sinterizado apresentou limitada densificação, apesar da sua área de superfície específica ser bem superior a área do F1200. Ao ser sinterizado a temperatura de 2200°C obteve-se densidade em torno de 80%DT.

Na observação dos diferentes estágios da sinterização do material MSS, através das micrografias feitas no MEV dos sinterizados a diferentes temperaturas, pode-se notar o coalescimento da microestrutura descrito na literatura. Este coalescimento é facilitado provavelmente pelo transporte de superfície/superfície. O mecanismo específico de transporte de massa envolvido não foi identificado, mas acredita-se que o oxigênio promova este processo. No processo inicial de coalescimento, as superfícies das partículas são alisadas, e em estágios posteriores ocorre a consolidação das fases porosa e sólida. A temperaturas acima de 2000°C a microestrutura coalescida consiste de densos domínios policristalinos separados por grandes poros interconectados.

A dificuldade da densificação do material coalescido é atribuída às barreiras de densificação associadas com a configuração microestrutural, especificamente com a presença de grandes poros. Supõe-se que estas barreiras sejam tanto termodinâmicas quanto cinéticas. Uma vez que a microestrutura esteja coalescida e os grandes poros estejam formados, as barreiras fazem com que a densificação torne-se um processo difícil.

Na observação dos estágios de sinterização do material que foi apenas moído, M, em comparação ao material lixiviado, notou-se que este não apresentou o processo de coalescimento tão intenso quanto no MSS, e densificou a temperaturas superiores. Pode-se notar que a temperaturas em torno de 2000°C, o MSS apresentava-se já em um processo de coalescimento avançado, enquanto o M apresentava uma microestrutura parecida com a do material compactado. A temperaturas superiores a 2000°C verificava-se que o material M iniciava a densificação, enquanto o material MSS consolidava o coalescimento, não densificando.

Com a adição de carbono foi possível obter densidades superiores a temperaturas menores. A 2200°C obteve-se densidades em torno de 88%DT para o F1200 e 95%DT para o pó moído. É provável que o carbono remova o oxigênio do B_4C ou controle a sua atividade. A adição ótima de carbono encontrada tanto para o F1200 quanto para o moído foi de 3% em peso, no qual obteve-se as maiores densidades.

9.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Com o objetivo de obter pastilhas de carbetos de boro sinterizadas a temperaturas mais baixas, verificou-se a necessidade da utilização de pós finos. O processo de moagem e lixiviação mostrou-se pouco eficiente, com excesso de contaminação e perdas. A utilização de outros materiais para a moagem, como polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW PE), evitaria a contaminação e conseqüentemente a perda de finos.

Na sinterização do material MSS, o processo de coalescimento que dificultou a densificação foi notado a temperaturas acima de 1700°C. A velocidade de aquecimento utilizada no estudo para a sinterização foi sempre a mesma (30 - 40°C/min.). Propõe-se para estudos futuros a variação da taxa de aquecimento. A velocidades maiores, talvez o processo de coalescimento não ocorra com tanta intensidade e a densificação a temperaturas superiores seja possível /9, 83/.

Supõe-se que o carbono remova o oxigênio ou controle a sua atividade. A fim de verificar a influência do oxigênio na sinterização, pode-se adicionar diferentes teores de B_2O_3 ao B_4C , e/ou tentar removê-lo durante a sinterização, utilizando elementos ávidos a oxigênio, como o carbetos de ítrio YC_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- 1 - THEVENOT, F. Sintering of Carbide and Boron Carbide-Silicon Carbide Two Phase Materials and Their Properties. **J. Nucl. Mater.**, v. 152, p.154-162, 1988.
- 2 - SCHWETZ, K.A.; GRELLNER, W. The Influence of Carbon on the Microstruture and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide. **J. Less-Comm. Met.**, v. 82, p.37-47, 1981.
- 3 - KUZENKOVA, M.A.; KISLYI, P.S.; GRABCHUK, B.L.; BODNARUK, N.I. The Struture and Properties of sintered Boron Carbide. **J. Less-Comm. Met.**, v. 67, p.217-223, 1979.
- 4 - CHAMPAGNE, B.; ANGER, R. Mechanical Properties of Hot-Pressed B-B₄C Materials. **J. Mat. Sci.**, v. 62, p.149-53, 1979.
- 5 - LIPP, A. Boron carbide, production, properties, aplication. Muchen, Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Technische Rundschau, 1965.
- 6 - THEVENOT, F. Boron Carbide - A Comprehensive Review. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 6, p.205-225, 1990.
- 7 - WILKINS, M. L. Use of Boron Compounds in Lightweiht Armor. In: MATKOVICH, V.I. (Ed.) **Boron and Refractory Borides**, 1977, p.637-648.
- 8 - BEAUVY, M.; SACLAY, C.E.N.; THEVENOT, F. Le Carbure de Bore: Matériau Industriel Performant, 1^o: Applications industrielles du carbure de bore. **L'Industrie Ceramique**, n^o 734, p.811-813, 1979.
- 9 - DOLE, S.L. Sintering of Boron Carbide. Troy, N.Y.: 1985. Tese (Ph.D.), Rensselaer Polytechnic Institute.
- 10 - GRESKOVICH, C.; ROSOLOWSKI, J.H. Sintering of Covalente Solids. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 59, p.336-343, 1976.

- 11 - MELO, F.C.L. **Efeito de Aditivos na Sinterização de Carbetos de Boro**. São Paulo: 1994, Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 12 - BOUGOIN, M.; THEVENOT, F.; DUBOIS, J. *Synthese et Caracterisation de Ceramiques Denses en Carbure de Bore*. **J. Less-Comm. Met.**, v. 114, p.257-271, 1985.
- 13 - BOUGOIN, M.; THEVENOT, F.; DUBOIS, J.; FANTOZZI, G. *Synthese et Proprietes Thermomecaniques de Ceramiques Dense composites Carbure de Bore-Carbure de Silicium*. **J. Less-Comm. Met.**, v. 132, p.209-228, 1987.
- 14 - GRAY, E.G. **A Process for the Production of Boron Carbide**. GB Pat. 687,946. 1953.
- 15 - CASTRO, A. R. M. **Estudo e Otimização do Processo de Obtenção de Carbetos de Boro por Redução Carbotérmica**. São Paulo: 1989. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 16 - KOSOLAPOVA, T.Ya. **Carbides: properties, production and applications**. New York, N.Y.: McGraw Hill, 1959.
- 17 - BOUCHACOURT, M.; THEVENOT, F.; RUSTE, J. *Études Sur le Carbure de Bore I - Métallographie et Microdureté Knoop du Carbure de Bore, II - Microanalyse Électronique Quantitative, III- Domaine D'Existence de la phase Carbure de Bore*. **J. Less-Comm. Met.**, v. 59, p.119-152, 1978.
- 18 - LITZ, L.; MERCURI, R.A. *Oxidation of Boron Carbide by Air, Water, and Air-Water Mistures at Elevated Temperatures*. **J. Electrochem. Soc.**, v. 110, p.921-925, 1963.
- 19 - RIDGWAY, R.R. *Boron Carbide a New Crystalline Abrasive and Wear-Resisting Product*. **Trans. Electrochem. Soc.**, v. 66, p.117, 1934.
- 20 - ZHDANOV, G.S.; SEVASTIANOV, N.G. *Crystal Structure of Boron Carbide*. **Doklady Acad. Nauk, USSR**, v. 32, p.432, 1941.
- 21 - CLARK, H.K.; HOARD, J.L. *The Crystal Structure of Boron Carbide*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 65, p.2115-2119, 1943.

- 22 - SILVER, A.H.; BRAY, P.J. Nuclear Magnetic Resonance Study of Boron Carbide. **J. Chem. Phys.**, v. 31, p.247-253, 1959.
- 23 - CONARD, J.; BOUCHACOURT, M. THEVENOT, F.; HERMAN, G. ^{13}C and ^{11}B Nuclear Magnetic Resonance Investigations in the Boron Carbide Phase Homogeneity Range: A Model of Solid Solution. **J. Less-Comm. Met.**, v. 117, p.51-60, 1986.
- 24 - BOUCHACOURT, M.; THEVENOT, F. The Properties and Structure of the Boron Carbide Phase. **J. Less-Comm. Met.**, v. 82, p.227-235, 1981.
- 25 - MATKOVICH, V.I. Extension of the Boron-Carbon Homogeneity Range. **J. Less-Comm. Met.**, v. 47, p.39-42, 1976.
- 26 - BYLANDER, D.M.; KLEINMAN, L. Structure of B_{13}C_2 . **Phys. Rev. B**, v. 43, n^o2, p.1487-1491, 1991.
- 27 - DUCAN, T.M. The distribution of Carbon in Boron Carbide: A ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Study. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, p.2270-2275, 1984.
- 28 - ARMSTRONG, D.R.; BOLLAND, J.; PERKINS, P.G.; WILL, G.; KIRFEL, A. The Nature of the Chemical Bonding in Boron carbide. IV. Electronic Band Structure of Boron Carbide, B_{13}C_2 , and Three Models of the Structure B_{12}C_3 . **Acta Cryst. B**, v. 39, p324-329, 1983.
- 29 - ALEXANDER, M.N. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Structure of Boron Carbides. In: EMIN, D.; ASELAG, T.; BECKEL, C.L.; HOWARD, I.A.; WOOD, C. (Eds.). **Boron-Rich Solids - American Institute of Physics**, Albuquerque, New Mexico, 1985, p.168-176. (AIP Conferences Proceedings 140).
- 30 - BOUCHACOURT, M.; THEVENOT, F. The Melting of Boron Carbide and the Homogeneity Range of the Boron Carbide Phase. **J. Less-Comm. Met.**, v. 67, p.327-331, 1979.
- 31 - BEAUVY, M. Stoichiometric Limits of Carbon-Rich Boron Carbide Phases. **J. Less-Comm. Met.**, v. 90, p.169-175, 1983.

- 32 - BOUCHACOURT, M.; THEVENOT, F. Analytical Investigations in the B-C System. **J. Less-Comm. Met.**, v. 82, p.219-228, 1981.
- 33 - ALLEN, R.D. The Solid Solution Series, Boron Carbide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 75, nº14, p.3582-3583, 1953.
- 34 - MURGATROYD, R.A.; KELLY, B.T. Technology and Assessment of Neutron Absorbing Materials. **At. Energy Rev.**, v. 15, p.3-74, 1975.
- 35 - PERROTA, J.A. **Engenharia do Núcleo dos Reatores**. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: 1987 (Apostila do Curso de Introdução a Energia Nuclear).
- 36 - STRASSER, A.; YARIO, W.; GOLDSTEIN, L.; LINDQUIST, K.; SANTUCCI, J. Control Rod Materials and Burnable Poison: An Evaluation of the State of the Art and Needs for Technology Development. New York N.Y.: USDOE Office of Scientific and Thechnical Information, 1981. (NP 1974).
- 37 - RUSSCHER, G.E.; PITNER, A.L. Empirical Helium Release Function from Thermal Reactor Irradiated Boron Carbide. **Nucl. Technol.**, v. 16, p.208-215, 1972.
- 38 - PITNER, A.L.; RUSSCHER, G.E. Irradiation of Boron Carbide Pellets and Powder in Hanford Thermal Ractors. WADCO Corp. Richland WA (US), 1970. (WHAN-FR-24).
- 39 - PITNER, A.L. Instrumented Fast-Reactor Irradiation of Boron Carbide Pellets. **Nucl. Technol.**, v. 30, p.77-85, 1976.
- 40 - BASMAJIAN, J.A.; HOLLENBERG, G.W. The Effect of Material Variables on the Irradion Performance of Boron Carbide. **American Society for Testing Materials**, Jun. 3-5, 1980 - Savannah, Georgia MASTER HEDL-SA-1984-FP.
- 41 - HOLLENBERG, G.W.; JACKSON, J.L.; BASMAJIAN, J.A. In-Reactor Measurement of Neutron Absorber Performance. **Nucl. Technol.**, v. 49, p.92-101, 1980.

- 42 - HOFMANN, P.; MARKIEWICZ, M.E.; SPINO, J.L. Reaction Behavior of B_4C Absorber Material with Stainless Steel and Zircaloy in Severe Light Water Reactor Accidents. **Nucl. Technol.**, v. 90, 1990.
- 43 - GERMAN, R.M. **Powder Metallurgy Science**. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1984.
- 44 - KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R.: **Introduction to Ceramics**. New York, N.Y.: John Wiley and Sons, 1975.
- 45 - PASK, J.A.; HOGE, C.E. Thermodynamic Aspects of Solid State Sintering. In: KUCZYNSKI, G.C. (Ed.). New York, N.Y.: Plenum Press, 1979, p.229-238. (Materials Science Research v.10 - Sintering and Catalysis).
- 46 - THUMMLER, F.; THOMMA, W. The Sintering Process. **Metal. Rev.**, v. 115, p.69-107, 1967.
- 47 - VARELA, J.A.; LONGO, E. Princípio de sinterização em estado sólido - parte I: modelos teóricos. **Cerâmica**, v. 30 (172), p.95-102, abr. 1984.
- 48 - ASHBY, M.F. A First Report on Sintering Diagrams. **Acta Metall.**, v. 22, p.275-289, 1974.
- 49 - ROCKLAND, J.G.R. The Determination of the Mechanism of Sintering. **Acta Metall.**, v. 15, p.277-286, 1967.
- 50 - COBLE, R.L. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. **J. of Appl. Phys.**, v. 32, p.787-799, 1961.
- 51 - BEERE, W. The Second Stage Sintering Kinetics of Powder Compacts. **Acta Metall.**, v. 23, p.139-145, 1975.
- 52 - LANGE, F.F. Sinterability of Agglomerated Powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 67, p.83-89, 1984.
- 53 - WRAY, P.J. The Geometry of Two-Phase Aggregates in Which the Shape of the Second Phase is Determined by Its Dihedral Angle. **Acta Metall.**, v. 24, p.125-135, 1976.

- 54 - MULLINS, W.W. Theory of Thermal Grooving. **J. Appl. Phys.**, v. 28, p.333-339, 1957.
- 55 - CARTER, W.C.; GLAESER, A.M. Dihedral Angle Effects on the Stability of Pore Channels. **J. Am. Ceram. Soc. C**, v. 67 n°6, p.C-124-127, 1984.
- 56 - ADLASSING, K. Borcarbid and Seine Pulvermetalurgische Verarbeitung. **Plansee Ber. Puvermet**, v. 6, p.92, 1958.
- 57 - GOMIDE, R.G.; DURAZZO, M.; RIELLA, H.G. Efeito da Temperatura de Sinterização na Densificação de Pastilhas de B₄C. In: 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Maio 20-23, Blumenau/SC., p.01-08, 1990.
- 58 - MELO, F.C.L.; SILVA, C.R.M.; BRESSIANI, J.C. Estudo da Sinterização de Carbetos de Boro. In: 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA - Maio 20-23, Blumenau/SC, p.322-327, 1990.
- 59 - SCHWETZ, K.A.; VOGT, G. Process for the production of dense sintered shaped articles of polycrystalline boron carbide by pressureless sintering. **US Pat.** 4,195,066. Mar. 25, 1980.
- 60 - GRABCHUK, B.L.; KISLYI, P.S. Sintering of Boron Carbide Containing Small Amounts of Free Carbon. **Poroshkovaya Metallurgiya**, n°7(151), p.27-31, Jul., 1975.
- 61 - GRABCHUK, B.L.; KISLYI, P.S. The Sintering of Technical Boron Carbide. **Poroshkovaya Metallurgiya**, n°8(140) p.11-16, 1975.
- 62 - BEAUVY, M. Sintering of Boron Carbide. In: CONFERENCE DE L'AMERICAN CERAMIC SOCIETY, Mai 3-6, Washington, USA, 1981 /CEA - CONF 5720.
- 63 - LANGE, R.G.; MUNIR, Z.A. The Sintering Kinetics of Pure and Doped Boron Carbide. **Davis (USA): California Univ., Dep. of Mechanical Engineering.** 95616, 1976 (UCRL-13894).
- 64 - HENNEY, J.W.; SAMUEL, J.W. Sintered Boron Carbide Contain Free Carbon. **UK Pat. Application GB 2,014,193.** 30 Jan., 1979.

- 65 - THEVENOT, F.; BUGOIN, M. Pressureless Sintering of Boron Carbide Phase. In: EMIN, D.; ASELAG, T.; BECKEL, C.L.; HOWARD, I.A.; WOOD, C. (Eds.). **Boron-Rich Solids - American Institute of Physics**, Albuquerque, New Mexico, 1985, p.51-59. (AIP Conferences Proceedings 140).
- 66 - KISLYI, P.S.; GRABTSCHUK, B.L. Untersuchung der Gesetzmässigkeiten bei Erzeugung des Hochdichten B_4C durch Sintern. In: 4^o SYMPOSIUM EUROPEEN DE METALLURGIE DES POUDRES, Mai 13-16, Grenoble, France, 1975 (INIS mf-2082).
- 67 - BOUGOIN, M.; THEVENOT, F. Pressureless Sintering of Boron Carbide with an Addition of Polycarbosilane. **J. Mat. Sci.**, v. 22, p.109-114, 1987.
- 68 - LANGE, R.G.; MUNIR, Z.A.; HOLT, J.B. Sintering Kinetics of Pure and Doped Boron Carbide. In: FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SINTERING AND RELATED PHENOMENA, June 18-20, 1979, Univ. Notre Dame, South Bend, Indiana, (UCRL-82515).
- 69 - MELO, F.C.L.; SILVA, C.R.M.; BRESSIANI, J.C. Estudo da Sinterização de Carbetos de Boro com Aditivos de Sinterização. In: 9^o CBECIMAT, Dez 9-12, 1990, Águas de São Pedro, São Paulo, p.533-535.
- 70 - GRESKOVICH, C.D.; ROSOLOWSKI, J.H.; PROCHAZKA, S. Ceramic Sintering. Schenectady, N.Y.: General Electric, 1975 (SRD 755-089).
- 71 - STIBS, D.; DORKING, C.; FETCHAM, G.B.; THOMPSON, R. Cold Pressed Compositions. US Pat. 3,749,571. 1973.
- 72 - PROCHAZKA, S. Sintering of Boron Carbide. US Pat. 4,005,235. 1977
- 73 - KOMEYA, K.; INOUE, H. Sintering of Aluminum Nitride: Particle Size Dependence of Sintering Kinetics. **J. Mater. Sci.**, v. 12, p.1045-1050, 1969.
- 74 - TERWILLIGER, G.R. Properties of Sintered Si_3N_4 . **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 57, p.48-49, 1974.

- 75 - PROCHAZKA, S. The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide. In: D. Popper. British Ceramic Research Association, England **Special Ceramics**, v. 6, p.171-182, 1975.
- 76 - PROCHAZKA, S.; DOLE, S.L. Densification and Microstructure Development in Boron Carbide. In: ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES AND ADVANCED CERAMIC MATERIALS AND WORKSHOP ON TESTING METHODS FOR CERAMIC MATRIX COMPOSITES, Jan, 20-24, 1985, Cocoa Beach, **Proceedings...** Westerville, OH: American Ceramic Society, Inc. 1985, p.1151-1160.
- 77 - TANAKA, H. Sintering of Silicon Carbide. In: SOMIYA, S.; INOMATA, Y. (Eds.) **Silicon Carbide Ceramics - 1 - Fundamental and Solid Reaction**. Ceramic Research and Development in Japan, 1988, p.213-238.
- 78 - ENDO, M.; URASATO, N. Preparation and Sintering Properties of Ultrafine Silicon Carbide Powder Obtained by Vapor Phase Reaction. In: SOMIYA, S.; INOMATA, Y. (Eds.) **Silicon Carbide Ceramics - 1 - Fundamental and Solid Reaction**. Ceramic Research and Development in Japan, 1988, p.119-47.
- 79 - GERMAN, R.M.; MAR, R.W.; HASTINGS, J.C. Sintering Behavior of Boron. **Ceram. Bull.**, v. 54 n°2, p.178-81, 1975.
- 80 - KINGERY, W.D.; FRANÇOIS, B. The Sintering of Crystalline Solids. I. Interactions Between Grain Boundaries and Pores. In: KUCZYNSKI, G.C.; HOOTON, N.A.; GIBSON, C.F. (Eds.) **Sintering and Related Phenomena**. New York, N.Y.: Gordon and Breach, 1967.
- 81 - SUZUKI, H.; HASE, T. Some Experimental Considerations on the Mechanism of Pressureless Sintering of Silicon Carbide. In: SOMIYA, S.; SAITO, S. (Eds.) **Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics**, Tokyo, Japan: Assoc. for Science Documents Information, 1978.
- 82 - LANGE, F.F.; GUPTA, T.K. Sintering of SiC with Boron Compounds. **J. Am. Ceram. Soc. - Discussions and Notes**, v. 59, n°11-12, p.537-540, 1976.

- 83 - DOLE, S.L.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R.H. Microestrutural Coarsening During Sintering of Boron Carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, nº6, p.958-966, 1989.
- 84 - HOJO, J. Sintering Behavior of Ultrafine Silicon Carbide Powder. In: SOMIYA, S.; INOMATA, Y. (Eds.) **Silicon Carbide Ceramics - 1 - Fundamental and Solid Reaction**. Ceramic Research and Development in Japan, 1988. p.149-168.
- 85 - PROCHAZKA, S. Attrition Milling of Hard Substances to Submicrometer Grain Size. In: MESSING, G.L.; MAZDIYASNI, K.S.; MCCAULEY, J.W.; HABER, R.A. (Eds.) **Advance in Ceramics**. Westerville, OH: Ceramic Powder Science, American Ceramic Society, 1987, v. 21, p.311-320. .
- 86 - SADLER III, L.Y.; STANLEY, D.A.; BROOKS, D.R. Attrition Mill Operation Characteristics. **Powder Technol.**, v. 12, p.19-20, 1975.
- 87 - BEAUVY, M.; ANGERS, R. Method for the Determination of Free Graphite in Boron Carbide. **J. Less-Comm. Met.**, v. 80, p.227-233, 1981.
- 88 - BUSTILLOS, J.O.V.; GOMES, R.; CAMARO, J.; ZORZETO, F.; DOMINGUES, P. e RIELLA, H.G. **Determinação de Carbono Livre no Carbetto de Boro de Grau Nuclear**. São Paulo, S.P.: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1990. (IPEN-Pub-304).
- 89 - SCHWETZ, K.A.; HASSLER, J. A Wet Chemical Method for the Determination of Free Carbon in Boron Carbide, Silicon carbide and Mixtures Thereof. **J. Less-Comm. Met.**, v. 117, p.7-15, 1986.
- 90 - BOUGOIN, M.; FILLIT, R.; THEVENOT, F.; BRUYAS, H. Determination of Free Graphite in Textured Samples of Boron Carbide and Boron Carbide-Silicon Carbide Composite. **J. Less-Comm. Met.**, v. 117, p.215-223, 1986.
- 91 - CASTRO, A.R.M.; LIMA, N.B.; PASCHOAL, J.O.A. **Determinação de Carbono Livre em Pós Cerâmicos de Carbetto de Boro**. 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA - Maio 20-23, Blumenau/SC, 1990.
- 92 - SCHNICKER, H.; SCHULZ, B. Determination of Free Carbon in Phases of the Boron-Carbon System. **J. Nucl. Mat.**, v. 83, p.322-23, 1979.

- 93 - TARR, T.D. Determination of Free Carbon in Boron Carbide - A Progress Report. **Annual Progress Report for the Period July 1971 - June 1972.** (NBL-265).
- 94 - KITAHARA, R.K.H.; ACAHARA, H.; ATODA, T. Method of Determining Free Carbon in Boron Carbide. Determination of Impurities in Boron Carbide. Oak Ridge, TN: Oak National Lab., 1958. (ORNL-TR-1778).
- 95 - SILVA, C.M. **Determinação do Teor de Boro e de Óxido de Boro Solúvel em Carbeto de Boro por Volumetria.** São Paulo, S.P.: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1990. (IPEN QI-091).
- 96 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Methods for Chemical, Mass Spectrometric, and Spectrometrical Analysis of Nuclear-Grade Boron Carbide.** Feb. 28, 1983 (ASTM C 791-83). In: 1983 ANNUAL Book of ASTM Standards. Section 12: Nuclear, solar and geothermal energy. v.12.01 p.503-532.
- 97 - CHAMPAGNE, B.; BEAUVY, M.; ANGERS, R. **Metallography of Boron Carbide.** Metallography, v. 9, p.357-359, 1976.