

INFLUÊNCIA DA DENSIDADE A VERDE E DA TEMPERATURA NA DENSIFICAÇÃO DE PASTILHAS SINTERIZADAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO

Fábio Branco Vaz de Oliveira* e Humberto Gracher Riella**

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN - SP
Rua do Matão, Travessa R, nº 400 - Cidade Universitária/USP
CEP 05508 - 900, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: fabio@nct.ipen.br

** Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Departamento de Engenharia Química - Laboratório de Materiais/LABMAT
Caixa Postal 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil

RESUMO

No presente trabalho a influência da densidade de pastilhas compactadas do veneno queimável alumina-carbeto de boro na sua densificação após a sinterização foi estudada, bem como a influência da variável temperatura. Pós preparados pela técnica de "spray-drying" contendo 1,5% em peso do carbeto e igual porcentagem de aglomerante foram compactados em pressões entre 150 MN/m^2 e 350 MN/m^2 . As peças cilíndricas assim obtidas foram sinterizadas em temperaturas de 1500°C , 1600°C e 1700°C , por tempos de 1, 2 e 3 horas. Observou-se pela análise dos resultados que o aumento nas pressões de compactação não levou a uma variação significativa nas densidades das pastilhas sinterizadas, face ao aumento na temperatura. Expressão para o cálculo da densidade face a ambos os parâmetros foi também determinada, para as condições experimentais aqui adotadas.

INTRODUÇÃO

O veneno queimável alumina-carbeto de boro é um material nuclear cuja aplicação é o ajuste da reatividade de reatores de potência PWR. É utilizado na forma de anéis ou pastilhas cilíndricas, acondicionadas no interior de varretas apropriadas de zircaloy ou aço inox [1, 2]. Para a fabricação das peças sólidas a partir dos pós de alumina e carbeto de boro, as técnicas tradicionais de preparo, compactação e sinterização podem ser utilizadas, tendo esta última como principal objetivo o incremento das propriedades do material compactado.

As propriedades finais de um material após sinterização dependem não somente dos parâmetros envolvidos nesta operação (tempo, temperatura, atmosfera de sinterização, etc.), mas também das propriedades obtidas nas etapas de compactação e pré-compactação, em maior ou menor grau conforme a sua natureza. Sabe-se que, ao aumentarmos a pressão de compactação, dada a sua maior ductibilidade, pós metálicos respondem com um maior aumento na densidade face aos pós cerâmicos, mais rígidos [3]. De maneira geral, entretanto, esta é também função das proprie-

dades do pó original, como distribuição dimensional e tamanho médio das partículas, e da forma como o mesmo foi preparado.

Com relação à propriedade densidade, peças sólidas de materiais oriundos de pós com distribuição granulométrica mais "achatada" ou bimodais, desde que, neste caso, o menor diâmetro seja compatível com a dimensão dos interstícios existentes entre as maiores partículas, apresentam maiores densidades face aos oriundos de pós com menor distribuição ao redor do valor médio [4, 5]. Quanto às pressões ou cargas utilizadas, estas respondem momentaneamente pelas variações na densidade dos materiais compactados. A densidade de um corpo sinterizado também é função de sua densidade quando compactado [6]. Esta dependência, entretanto, é observada ser mais pronunciada nos materiais metálicos do que nos cerâmicos [3, 6]

O presente trabalho pretende determinar qual a influência dos parâmetros densidade à verde e temperatura de sinterização na densidade das pastilhas de alumina-carbeto de boro após sinterização, propondo também uma expressão matemática que correlacione esta propriedade com os parâmetros de processo citados.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: água destilada, alumina APC 2011 da Alcoa, carbeto de boro F-280 da ESK, álcool polivinílico Mowiol 5-88 da Hoechst.

O pó de alumina calcinada foi moído, até obter-se um valor de diâmetro médio abaixo de $2 \mu\text{m}$, em moinho de bolas de alumina. A carga para a atomização foi preparada por meio da adição, sempre sob agitação, de quantidades de 1,5 % em peso de carbeto de boro e do aglomerante álcool polivinílico, à uma suspensão da alumina moída. O material assim obtido foi então compactado à frio na faixa de pressão que variou de 150 MN/m^2 a 350 MN/m^2 , em matrizes cilíndricas com 1,2 cm de diâmetro, em prensa uniaxial com matriz flutuante KOMAGE. As pastilhas resultantes foram sinterizadas em forno ASTRO, sob atmosfera (inerte) de gás hélio, nas temperaturas de 1500°C , 1600°C e 1700°C por tempos de 1, 2 e 3 horas. A determinação das densidades das pastilhas foi realizada por método geométrico, constante em norma interna do instituto e equivalente ao dado na ASTM C-559 [7]. Com isso foi possível o estudo do comportamento da densidade das pastilhas sinterizadas face ao parâmetro densidade à verde e temperatura de sinterização, em cada um dos tempos de sinterização utilizados.

O número de experimentos realizados, os valores dos desvios eventualmente obtidos do comportamento padrão para cada conjunto de densidades, em cada condição de pressão de compactação, tempo e temperatura de sinterização, bem como a influência da atmosfera utilizada e das demais condições escolhidas, são extensiva e detalhadamente discutidas em OLIVEIRA [8].

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para cada uma das pressões utilizadas, os valores médios obtidos para as densidade das pastilhas compactadas são dados na Tabela 1. Na Figura 1 estes valores são colocados em gráfico.

TABELA 1. Densidade das pastilhas compactadas.

Pressão (MN/m^2)	Densidade (g/cm^3)
150	2,35
200	2,41
250	2,45
300	2,47
350	2,48

Para esta faixa de pressão, obteve-se um valor médio de densidade igual a $2,432 \text{ g/cm}^3$, com desvio e erro padrão iguais a 0,053 e 0,024, respectivamente.

Pelo exame da Tabela 1 e da Figura 1 podemos observar a tendência à estabilização dos valores de densidade com o aumento das pressões de compactação utilizadas. Portanto, a eficiência da operação de compactação na den-

sificação das pastilhas torna-se menor com a aplicação de pressões maiores.

A equação que melhor se ajusta à curva obtida na Figura 1 é a de uma polinomial de 2° grau, representada abaixo, para a faixa de valores utilizados:

$$dv = 2,075 + 0,0024 \cdot p - 3,428E^{-6} \cdot p^2 \quad (1)$$

onde dv é a densidade à verde, ou densidade da pastilha obtida após compactação, e p é a pressão de compactação. O valor do coeficiente de correlação é de 0,9995. A aproximação por uma reta, obtida por eliminação do termo em p^2 , nos dá um coeficiente de correlação de 0,9545.

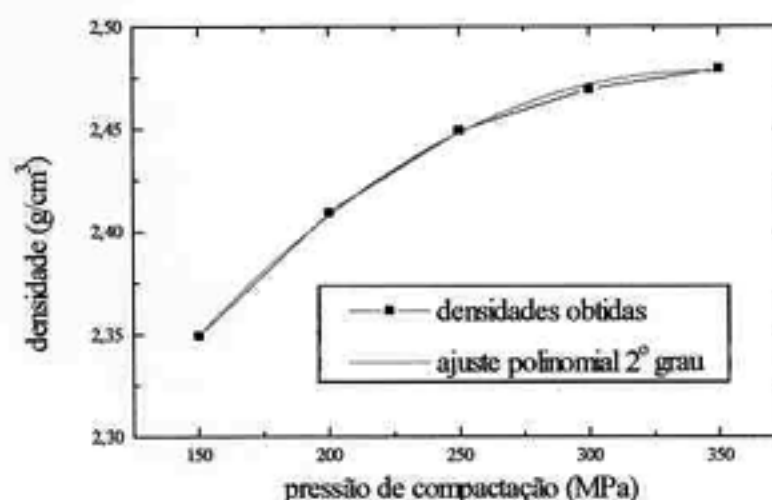


Figura 1. Densidades das pastilhas compactadas em função das pressões de compactação.

O gráfico da figura acima pode ser associado também a um diagrama tensão-deformação da alumina, ao relacionarmos a densificação com a retração dimensional das pastilhas. Sua análise pode nos indicar que o valor de 350 MN/m^2 esteja próximo do limite de resistência do material. Valores de pressão maiores que este poderiam levar à ruptura da estrutura, dada a sua elevada rigidez [9].

As curvas obtidas, relacionando as densidades das pastilhas após a sinterização com as suas densidade à verde ou pressões de compactação são visualizadas nas Fig. 2 a 4.

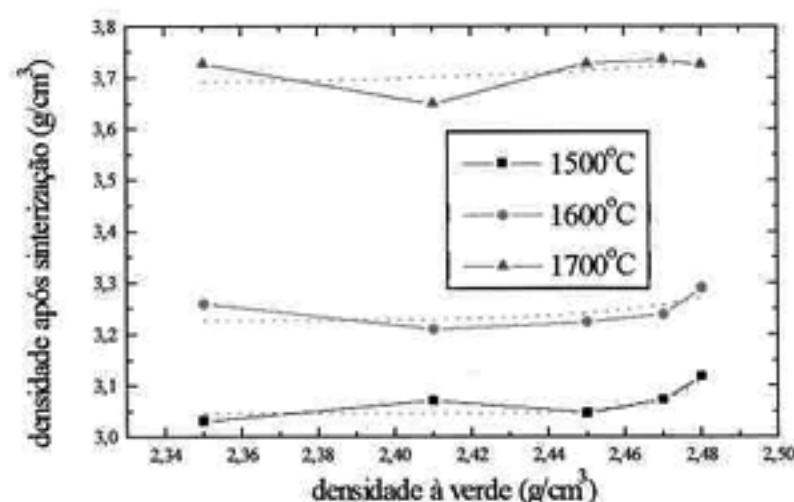


Figura 2. Densidades das pastilhas após sinterização em função das densidades à verde, tempo de 1 hora.

As equações que melhor se ajustaram às curvas, representadas por linhas pontilhadas, são as de crescimento exponencial. Estas serão as equações adotadas para fins de análise. Possuem a forma geral :

$$ds = k + A \cdot e^{(dv/t)} \quad (2)$$

onde ds é a densidade do material sinterizado e k , A e t são parâmetros da equação. Para as curvas da Figura 2, estes assumem os valores dados na Tabela 2.

TABELA 2. Valores de k , A e t para as curvas de sinterização da Figura 2.

temperatura (°C)	k	A	t
1500	3,05	0,00	0,01
1600	3,23	0,01	0,03
1700	3,69	0,02	0,07

Ao efetuarmos o ajuste das curvas dadas por equações lineares, os coeficientes de correlação obtidos foram, para cada uma das temperaturas, de 0,2559, 0,1646 e 0,7343, respectivamente.

As demais curvas são visualizadas nas figuras abaixo, fornecidas com as respectivas tabelas contendo os valores dos parâmetros acima mencionados.

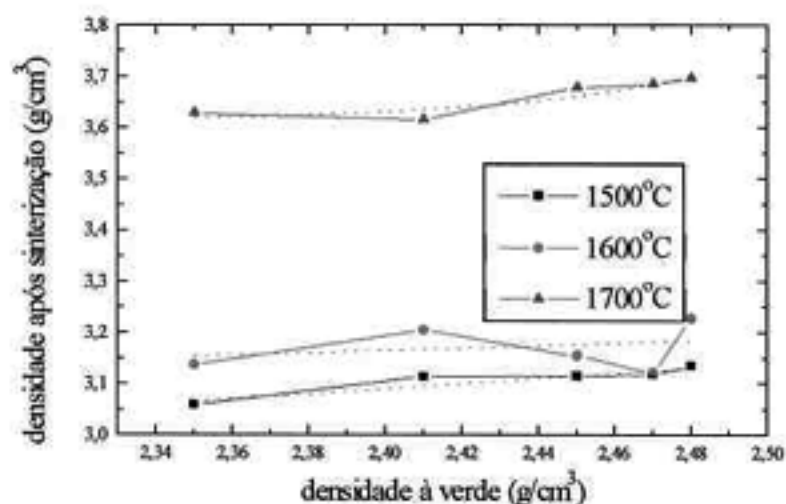


Figura 3. Densidades das pastilhas após sinterização em função das densidades à verde, tempo de 2 horas.

TABELA 3. Valores de k , A e t para as curvas de sinterização da Figura 3.

temperatura (°C)	k	A	t
1500	3,04	0,27	1,41
1600	3,12	0,04	0,23
1700	3,62	0,01	0,05

Curvas de ajuste lineares apresentaram bons coeficientes de correlação para as temperaturas de sinterização de

1500°C (0,9363) e 1700°C (0,8521). Para o valor de 1600°C, o coeficiente de correlação foi de 0,2681.

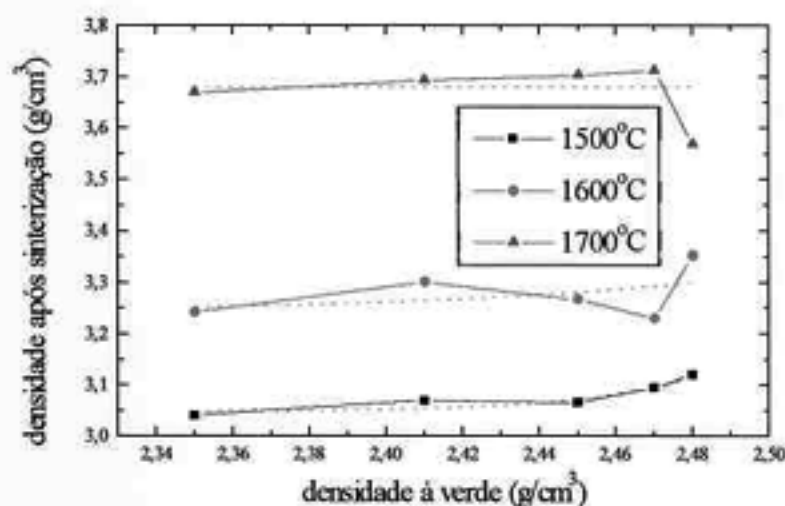


Figura 4. Densidades das pastilhas após sinterização em função das densidades à verde, tempo de 3 horas.

TABELA 4. Valores de k , A e t para as curvas de sinterização da Figura 4.

temperatura (°C)	k	A	t
1500	3,05	0,00	0,03
1600	3,24	0,02	0,09
1700	3,64	0,14	0,06

Neste caso, a tentativa de ajuste a retas nos deu os seguintes coeficientes de correlação: 0,8901, 0,3898 e 0,2484, respectivamente. Somente a 1500°C, a aproximação pode ser considerada confiável.

De maneira geral, observa-se ligeiro crescimento dos valores de densidade sinterizada com relação às pressões de compactação ou densidades à verde. Entretanto, a variação neste parâmetro, face às de tempo e, principalmente, de temperatura, não produziu variações significativas nas densidades das pastilhas sinterizadas. Como exemplo, tomemos a curva de sinterização a 1700°C por 2 horas, dada na Figura 3. Uma variação na pressão de compactação de 200 MPa produziu uma variação média de 0,08 g/cm³ na densidade sinterizada. Uma variação correspondente a 200°C na temperatura provocou uma variação média (considerando todos os valores de pressão de compactação) de 0,57 g/cm³, valor este aproximadamente 7 vezes maior que o anterior.

Visualiza-se melhor o efeito da temperatura na densificação das pastilhas pelo exame das curvas da Figura 5, 6 e 7, tomando-se para análise as curvas de sinterização num determinado valor de tempo. O resultado obtido foi semelhante ao apresentado por RADFORD [10], quando da sinterização de peças de alumina-carbeto de boro.

Neste caso, aplicando-se o ajuste das curvas pelas equações de crescimento exponencial, os valores dos parâmetros k , B e u são os dados na Tabela 5. A equação toma a forma:

$$ds = k + B \cdot e^{(T/u)} \quad (3)$$

onde T é a temperatura de sinterização. Esta equação é semelhante à equação (2).

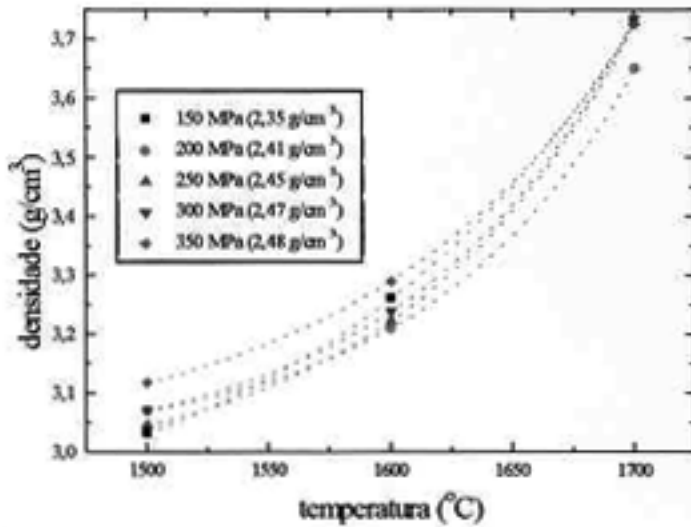


Figura 5. Influência da temperatura de sinterização na densificação das pastilhas sinterizadas, tempo de 1 hora.

TABELA 5. Valores de k, B e u para as curvas de sinterização da Figura 5.

pressão de compactação (MPa)	k	B	u
150	2,82	0,19	138,63
200	3,01	0,08	87,16
250	2,95	0,11	95,78
300	2,99	0,10	91,69
350	3,01	0,12	108,52

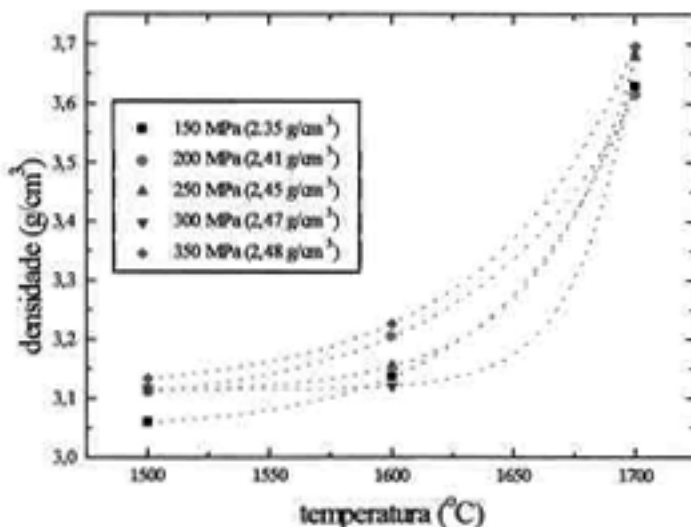


Figura 6. Influência da temperatura de sinterização na densificação das pastilhas sinterizadas, tempo de 2 horas.

TABELA 6. Valores de k, B e u para as curvas de sinterização da Figura 6.

pressão de compactação (MPa)	k	B	u
150	3,05	0,03	54,16
200	3,09	0,04	67,42
250	3,11	0,01	39,38
300	3,12	0,00	22,30
350	3,11	0,04	61,95

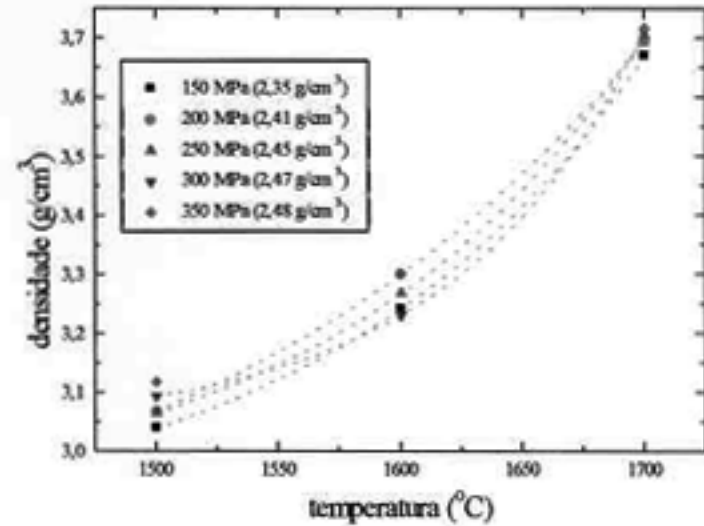


Figura 7. Influência da temperatura de sinterização na densidade das pastilhas sinterizadas, tempo de 3 horas.

TABELA 7. Valores de k, B e u para as curvas de sinterização da Figura 7.

pressão de compactação (MPa)	k	B	u
150	2,86	0,16	132,87
200	2,74	0,25	188,10
250	2,89	0,16	129,09
300	3,04	0,07	79,37
350	2,98	0,14	119,73

Lembrando que uma função de duas variáveis, representada pela equação geral:

$$z = f(x,y) \quad (4)$$

pode ser representada em termos das suas derivadas parciais pela equação:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)dy \quad (5)$$

para a determinação de uma expressão que relacione a densidade da pastilha sinterizada em função do tempo e da temperatura, partiremos da análise das curvas e das tabelas anteriores. Podemos observar que:

- nas curvas das figuras 2 a 4, com o aumento da temperatura, o valor de k também aumenta;
- pela análise das curvas das figuras 5 a 7, verifica-se que este aumento é exponencial;
- pela análise dos valores das tabelas 2 a 7, observa-se que os parâmetros A (B) e t (u) mantêm relação direta, e são diferentes para cada uma das temperaturas utilizadas.

Com isso em mente e com o auxílio da equação (2) podemos escrever que, para dados valores de densidade à verde e temperatura:

$$ds(dv, T) = k(T) + A(T) \cdot e^{\frac{dv}{t(T)}} \quad (6)$$

onde k(T) pode ser determinado pela expressão (3). Ao admitirmos, entretanto, o paralelismo das curvas, os valores de A e t seriam constantes. A equação agora tomaria a seguinte forma:

$$ds(dv, T) = k(T) + A \cdot e^{\frac{dv}{t}} \quad (7)$$

Sendo k(T) um valor de densidade para um dado valor de temperatura T, e expresso pela equação (3), podemos ainda escrever:

$$ds(dv, T) = k + B \cdot e^{\frac{T}{u}} + A \cdot e^{\frac{dv}{t}} \quad (8)$$

Finalmente, para determinarmos a contribuição individual de ambos os parâmetros na variação da densidade da pastilha sinterizada, derivemos a equação (8), e por analogia com a expressão (5), podemos escrever (sendo z = densidade da pastilha sinterizada ds, x = temperatura T e y = densidade à verde dv):

$$d(ds) = (B \cdot e^{\frac{T}{u}}) dT + (A \cdot e^{\frac{dv}{t}}) d(dv) \quad (9)$$

onde B e u, novamente, são os parâmetros das curvas exponenciais de $k = f(T)$, e A e t são os relativos às curvas de densidade sinterizada em função da densidade à verde.

A principal vantagem na obtenção de uma relação como a dada pela equação (9) é a previsão de valores de densidade de pastilhas sinterizadas a partir de valores experimentais obtidos em apenas uma condição de compactação e sinterização. Estes valores, tomados como padrões, servem de referência para o cálculo desta propriedade em outras condições desejada, dentro deste intervalo de valores. A mesma conclusão seria obtida ao realizarmos nossa análise partindo-se da equação (3).

CONCLUSÕES

Utilizando-se de determinadas condições de compactação e sinterização, procurou-se neste trabalho avaliar qual a influência de parâmetros como a temperatura e a densidade à verde ou pressão de compactação no comportamento a sinterização da propriedade densidade das pastilhas de alumina-carbeto de boro. Pela construção das curvas de densidade das pastilhas sinterizadas em função dos

parâmetros estudados, observou-se uma marcante influência da temperatura na densificação, face à pressão de compactação ou densidade à verde. Expressão para a modelagem do comportamento da propriedade densidade pode ser sugerida. Ao desejarmos, portanto, densificar uma pastilha de alumina-carbeto de boro, atenção especial deverá ser dada ao parâmetro temperatura, podendo ser utilizada, a princípio, quaisquer dos valores de pressão adotados.

REFERÊNCIAS

- [1] SPETZ, S.W., **The Characteristics and Effective Utilization of a Separate Burnable Poison**, Transactions of the American Nuclear Society, vol. 57, p. 34-34, 1988.
- [2] DOSHI, P.K., et alii, **Improved Fuel Utilization Through Advanced Burnable Absorbers**, Transactions of the American Nuclear Society, vol. 40, p. 188-191, 1982.
- [3] GERMAN, R.M., **Powder Metallurgy Science**, Princeton, Metal Powder Industries Federation, 1984.
- [4] SMITH, J.P. and MESSING, G.L., **Sintering of Bimodally Distributed Alumina**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 67, n. 4, p. 238-242, 1984.
- [5] HAUSNER, H., **Powder Characteristics and their Effect on Powder Processing**, Powder Technology, vol. 30, p. 3-8, 1981.
- [6] YEH, T-S. and SACKS, M.D., **Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 71, n. 12, p. C-484-487, 1988.
- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **Method for Bulk Density by Physical Measurements of Graphite Articles**, n. C-559, 1984.
- [8] OLIVEIRA, F.B.V., **Estudo do Processo de Fabricação de Pastilhas de Alumina-Carbeto de Boro**, Dissertação de Mestrado IPEN-USP, 1996.
- [9] HÜBNER, H. and DÖRRE, E., **Alumina**, Processing, Properties and Applications, Springer Verlag, 1984.
- [10] RADFORD, K.C., **Sintering Al₂O₃-B₄C Ceramics**, Journal of Materials Science, vol. 18, p. 669-678, 1983.

Abstract: In the present work, the behaviour of pellets sintered densities as a function of the green density and temperature was determined. By means of compacting the spray-dried powders, in the pressures between 150 MN/m² to 350 MN/m² and sintering the green pellets in the temperatures of 1500°C to 1700°C, for 1 to 3 hours, an experimental equation was proposed to give a relationship between sintered densities and these parameters. The density results denotes a little dependence of the sintered density with the compaction pressure or green density, while with temperature the sensitivity of this property was greater.