

## EFEITO DA ADICÃO DE $B_4C$ NA SINTERABILIDADE DO $Al_2O_3$ .

Ana Elis L. Claudio, Michelangelo Durazzo\*, Humberto G. Riella

Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP)

\* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

### RESUMO

O carbeto de boro disperso em alumina, na forma de pastilhas sinterizadas, é utilizado como absorvedor queimável para o ajuste da reatividade e distribuição de potência de reatores nucleares. Uma vez que, a presença do  $B_4C$  influencia consideravelmente a sinterabilidade do  $Al_2O_3$  e a densidade das pastilhas é uma especificação importante, neste trabalho estudou-se a densificação de pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$  em função da temperatura de sinterização e da concentração de  $B_4C$ . Adições de até 15% em peso de  $B_4C$  foram consideradas utilizando-se duas faixas granulométricas. As sinterizações foram realizadas sob atmosfera de hélio no intervalo de temperatura de 1400 a 1700°C. Considerações sobre a formação de carbeto de alumínio resultantes da reação da alumina com o cadinho de grafite utilizado estão apresentadas.

### ABSTRACT

#### EFFECT OF $B_4C$ ADDITION ON THE SINTERABILITY OF $Al_2O_3$

Boron carbide dispersed in alumina and formed into sinterized pellets is utilized as burnable poison to adjust the reactivity and power distribution in nuclear reactors.

Since the presence of  $B_4C$  influences considerably the sinterability of  $Al_2O_3$  and pellets density, it is an important parameter to be specified. In this paper, the densification of  $Al_2O_3$  pellets as a function of sintering temperature and  $B_4C$  concentration has been studied. Additions of up to 15wt%  $B_4C$  of two different granulometries have been considered. Sintering was carried out in a helium atmosphere in the temperature range 1400 to 1700°C.

Informations about the formation of aluminium carbide, resulting from the reaction of alumina with the graphite crucible have also been presented.

## 1. Introdução

A proibição pelo governo norte-americano da comercialização da tecnologia de reprocessamento de combustíveis, no final da década de 70, resultou numa tendência de se adotar ciclos de queima mais longos em reatores tipo PWR, intensificando o interesse na utilização de absorvedores de neutrons "queimáveis" nos carcos destes reatores.

Um absorvedor de neutrons queimável é caracterizado por ter uma alta secção de choque de absorção de neutrons com produtos de transmutação que apresentam, por sua vez, secção de choque desprezíveis, exaurindo-se ao mesmo tempo que o combustível. A utilização destes absorvedores contribui significativamente no desempenho do reator, possibilitando o aumento da carga de combustível e prolongando o ciclo de operação do mesmo, através do controle do excesso de reatividade. Pelo fato do absorvedor exaurir-se ao mesmo tempo que o combustível é possível minimizar-se a absorção residual no final do ciclo de queima, prolongando-o. O absorvedor queimável pode ser distribuído estrategicamente no carco do reator, uniformizando-se a distribuição de potência e minimizando-se o uso de barras de controle.

O boro é o material absorvedor de neutrons mais utilizado em reatores devido às suas excelentes características nucleares. Seus produtos de transmutação ( $\text{Li}^7$  e  $\text{He}^4$ ) têm secção de choque de absorção de neutrons desprezíveis, o que o caracteriza como absorvedor queimável. Devido ao seu baixo custo relativo, o carbeto de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ) torna-se particularmente atraente para aplicação como veneno queimável. Ele é utilizado disperso em uma matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que funciona como suporte estrutural. Alumina é utilizada devido a sua boa resistência a corrosão e irradiação, além de possuir propriedades físicas e mecânicas adequadas.

Através de um programa conjunto entre a Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), iniciou-se o desenvolvimento do processo de obtenção de pastilhas sinterizadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_4\text{C}$  para utilização como absorvedor queimável em reatores PWR. Sendo a densidade das pastilhas sinterizadas uma especificação básica (90% D.T.), o objetivo deste trabalho é estudar a densificação de pastilhas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_4\text{C}$  em função da temperatura de sinterização e da concentração de  $\text{B}_4\text{C}$ , incluindo-se o estudo dos parâmetros de homogeneização e compactação dos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_4\text{C}$ .

## 2. Procedimento Experimental

O pó de  $\text{B}_4\text{C}$  utilizado neste trabalho foi adquirido da firma ESK - Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Republica

Federal da Alemanha, com pureza superior a 98%. Duas faixas granulométricas foram utilizadas para efeito de avaliação da sua influência no processo de fabricação das pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$ :

Pó A: 1 a 7 um  
Pó B: 44 a 53 um

O pó de  $Al_2O_3$  foi fornecido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.

Foram avaliados dois métodos de homogeneização dos pós de  $B_4C$  e  $Al_2O_3$ . O primeiro método foi realizado a seco utilizando-se um homogeneizador tipo turbula onde pó de alumina atomizado com 2,5% em peso de álcool polivinílico foi misturado com pó de  $B_4C$ , por 20 minutos. O segundo foi realizado a umido utilizando-se um moinho de bolas contendo pó de  $Al_2O_3$ , pó de  $B_4C$  e 2,5% em peso de álcool polivinílico. Após a homogeneização por 20 minutos, o material foi seco a 100°C por 2 horas e moído num moinho de bolas por 10 minutos. A avaliação dos métodos de homogeneização foi realizada através de metalografia das pastilhas compactadas, concluindo-se que o método de homogeneização a umido produz misturas mais homogêneas, sendo este o método de homogeneização utilizado. Desta forma foram preparadas misturas contendo teores de 1; 1,6; 2; 3; 4; 5; 7,5; 10 e 15% em peso de  $B_4C$ . O valor especificado é de 1,6% em peso de  $B_4C$ .

A compactação foi realizada utilizando-se uma prensa hidráulica de ação simples e matriz flutuante. A pressão de compactação variou de 2 a 4 tf/cm<sup>2</sup> e foi utilizado estearato de zinco como lubrificante. Os resultados dos testes de compactação demonstraram que pressões de compactação superiores a 3,5 tf/cm<sup>2</sup> não resultaram em aumentos na densidade das pastilhas compactadas para as duas granulometrias de  $B_4C$  utilizadas. Desta forma, adotou-se a pressão de 3,5 tf/cm<sup>2</sup> na compactação das pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$ .

A sinterização foi realizada em um forno resistivo da marca ASTRO, modelo 1000-3580-FP20. Foram utilizadas temperaturas de 1400, 1500, 1600, 1650 e 1700°C, mantidas por 1 hora, e o aquecimento foi monitorado por um pirômetro óptico marca Minolta, modelo Laud Cyclops P2. A atmosfera utilizada foi hélio e cadinhos de grafite foram utilizados para acomodar as pastilhas.

A avaliação da densidade das pastilhas sinterizadas foi realizada utilizando-se o método hidrostático /1/.

### 3. Resultados e Discussão

A figura 1, apresenta os resultados de densificação das pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$  em função da concentração de  $B_4C$ , para cada uma das temperatura estudadas, utilizando-se pó de  $B_4C$  com granulometria de 1 a 7 um e 44 a 53 um, respectivamente. Pode-se notar nestas curvas que a concentração de  $B_4C$ , na faixa de 1 a 15% em peso, não

influência marcadamente a sinterabilidade das pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$ , diminuindo-a apenas ligeiramente. Nota-se, observando-se a figura 1, que a utilização de pó de  $B_4C$  mais fino deslocou as curvas obtidas na direção de valores mais baixos de densidade para todas as temperaturas de sinterização. Outro efeito possível de ser observado, comparando-se as curvas da figura 1 é a maior dependência da densidade obtida com a concentração de  $B_4C$ , no caso de utilização do pó mais fino.

Notamos que a sinterização da alumina pura nestas condições conduziu a densidades consideravelmente inferiores quando comparadas às obtidas no caso de atmosfera oxidante. As densidades da ordem de 98% da densidade teórica obtidas com atmosfera oxidante a  $1650^\circ C$  não foram obtidas mesmo utilizando-se temperaturas de  $1700^\circ C$  nestas condições (96% da densidade teórica), sendo o mesmo pó de  $Al_2O_3$  de partida.

A presença de pequenas concentrações de  $B_4C$  (1% em peso) diminuiu ligeiramente a densidade das pastilhas obtidas (cerca de 2% da densidade teórica) em relação à alumina pura, principalmente para altas temperaturas. Para concentrações de  $B_4C$  acima de 1% em peso não foi notada dependência significativa na densificação em função da concentração de  $B_4C$ .

De maneira geral, estes resultados concordam com os obtidos por Radford /2/ que para concentrações de  $B_4C$  superiores a 5% em peso observou que a dependência da densidade obtida em função da concentração é linear e pouco acentuada. Contudo, a queda abrupta de densidade observada, por Radford /2/ para a faixa de concentração de 0 a 5% peso  $B_4C$ , não foi observada neste trabalho. Segundo Radford /2/, a sinterabilidade da alumina é inibida pela presença do  $B_4C$  devido a presença de óxidos voláteis de boro que recobrem a superfície das partículas de  $Al_2O_3$ , formando uma fase líquida que reduz sua atividade. Estes óxidos de boro seriam provenientes de filmes finos de  $B_2O_3$  presentes na superfície das partículas de  $B_4C$  ou da oxidação de  $B_4C$  por oxigênio ou umidade residual na atmosfera do forno, o que poderia explicar a diminuição da densidade observada com a diminuição do tamanho das partículas de  $B_4C$ .

Pode-se observar nas curvas da figura 2 que a temperatura de sinterização não exerce uma influência marcante na densificação de pastilhas  $Al_2O_3-B_4C$ , na faixa de  $1400$  a  $1600^\circ C$ . Acima de  $1600^\circ C$ , observa-se um rápido aumento nas densidades obtidas, confirmando-se as observações de Radford /2/.

Neste trabalho, observou-se uma dispersão nos resultados obtidos significativamente maior do que a observada em trabalhos anteriores, onde se estudou a sinterização de pastilhas de  $B_4C$  utilizando-se os mesmos equipamentos e métodos experimentais /3/. Observando-se a figura 3, nota-se que esta dispersão aumenta com o aumento da temperatura e com diminuição da concentração de  $B_4C$ .

Pode-se notar também, que a dispersão é acentuadamente maior quando da utilização de pó de  $B_4C$  mais fino (A). Esta considerável dispersão nos resultados pode ser atribuída à formação de novas fases no sistema e à heterogeneidade da concentração de  $B_4C$  nas pastilhas. Através da análise de difração de raios-x, em pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$  sinterizadas foi detectada a presença dos compostos  $Al_2OC$  e  $Al_3B_4C_7$ . Tais compostos poderiam ter sido formados através da seguinte reação:



A presença do  $Al_3B_4C_7$ , nas pastilhas contendo  $B_4C$  explicaria o abrupto aumento na dispersão dos resultados para temperaturas acima de  $1600^\circ C$ , como mostra a figuras 3. Abaixo de  $1600^\circ C$ , não foi possível a detecção através da difração de raios-x destes compostos. Também não foram observadas dispersões significativas dos resultados, para temperaturas inferiores a  $1600^\circ C$ , sendo esta dispersão independente da granulometria do  $B_4C$ . Isto é uma indicação de que não ocorre reação de formação do  $Al_3B_4C_7$  em temperaturas inferiores a  $1600^\circ C$ .

Radford /2/ não observou interação entre  $Al_2O_3$  e  $B_4C$  para temperaturas de até  $1850^\circ C$ , em atmosfera de argônio. Isto pode ser uma indicação de que a formação de  $Al_3B_4C_7$  depende da formação anterior do  $Al_2OC$ . Nossos resultados de difratometria são consistentes com os resultados obtidos por Inoue, Tanaka e Inomata /4/ para o composto  $Al_3B_4C_7$ . Além disto, observamos fusão das pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$  a  $1900^\circ C$  e uma coloração amarelada em pastilhas sinterizadas a e  $1800^\circ C$ . Estas observações correspondem ao ponto de fusão e a coloração do  $Al_3B_4C_7$  /4/, confirmando os resultados obtidos por difração.

Observando-se a figura 3, nota-se que a diminuição da granulometria do pó de  $B_4C$  conduz a um evidente aumento na dispersão dos resultados, indicando que a atividade do pó de  $B_4C$  é um fator decisivo na formação de  $Al_3B_4C_7$ . Outro fator importante a ser considerado é a variação da concentração de  $B_4C$  na pastilha, ocasionada por uma homogeneização imperfeita, conduzindo a uma elevada dispersão nos resultados para teores mais baixos, principalmente no caso da utilização de pó mais fino.

A figura 4 apresenta micrografias ilustrando a estrutura da dispersão de  $Al_2O_3-B_4C$  obtida para a concentração especificada de  $B_4C$ . Não foram observadas evidências de interação entre as partículas de  $B_4C$  e  $Al_2O_3$  da matriz, mantendo-se bem definidas as interfaces.

#### 4. Conclusões

A sinterização de alumina pura em cadinhos de grafite sob atmosfera de hélio, conduz a densidades bastante inferiores as obtidas em atmosfera oxidante, utilizando-se

apoio de alumina para a mesma temperatura. Assim, para 1650°C foi obtida densidade de 82,5% D.T. para atmosfera de hélio, enquanto que em atmosfera oxidante foi obtido 98% D.T. Há indicações de que isto está relacionado com a formação de  $Al_2O_3$ , resultante da reação de  $Al_2O_3$  com o carbono do cadinho.

Para concentrações abaixo de 1% em peso de  $B_4C$  foi observada uma ligeira diminuição da densidade das pastilhas obtidas (cerca de 2% D.T.) em relação a alumina pura. Acima desta concentração, não foi observada uma dependência significativa da densificação em função do teor de  $B_4C$ . A utilização de pó fino (1-7  $\mu m$ ) conduz a diminuição das densidades obtidas, para todas as temperaturas de sinterização.

Até temperaturas de 1600°C não foram observadas grandes variações nas densidades obtidas. Acima de 1600°C a densificação é significativamente incrementada.

A considerável dispersão nos resultados obtidos neste trabalho pode ser explicada pela formação de novas fases ( $Al_2O_3$  e  $Al_3B_4C_7$ ), identificadas por difração de raios-X, e pela heterogeneidade da concentração de  $B_4C$  nas pastilhas ocasionada por uma homogeneização imperfeita dos pós.

Utilizando-se pó de  $B_4C$  com granulometria entre 44 e 53  $\mu m$  pode-se obter pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$  com a concentração especificada (1,6% em peso de  $B_4C$ ) e com densidade superior a 90% da densidade teórica, mesmo considerando a dispersão nos resultados (obtivemos densidade de 91 a 94,5% da densidade teórica). A utilização de pó fino (1-7  $\mu m$ ) não é indicada, devido a grande dispersão observada.

Apesar de terem sido obtidos os valores especificados de densidade, este processo não pode ser utilizado para a obtenção de pastilhas de  $Al_2O_3-B_4C$  para uso em reatores nucleares devido a formação de  $Al_2O_3$  e  $Al_3B_4C_7$ . Novos estudos devem ser realizados com o objetivo de prevenir a formação destes compostos. Se a formação de  $Al_3B_4C_7$  depende da formação anterior do  $Al_2O_3$ , é possível atingir este objetivo utilizando-se cadinho de alumina na sinterização.

## 5. Referências

- /1/ ABNT NBR 6220 \* Materiais Refratários Determinação da Massa Específica Aparente, Massa Específica Aparente da Parte Sólida, Absorção de Água, Porosidade Aparente e total\*.
- /2/ RADFORD K.C. \* Sintering  $Al_2O_3-B_4C$  Ceramics". J. Mat. Sci. 18 (1983), 669-678.
- /3/ GOMIDE R.G., DURAZZO M., RIELLA H.G. \* Efeito da Temperatura de Sinterização na Densificação de Pastilhas de  $B_4C$ ". Anais do 34º Congresso de Cerâmica, Blumenau, SC, volume 1, pp 137-144.
- /4/ INOUE Z., TANAKA H., INOMATA Y. \* Synthesis and X-ray Crystallography of Aluminium Boron Carbide,  $Al_3B_4C_7$ ". J. Mat. Sci. 15(1980), 3036-3040.

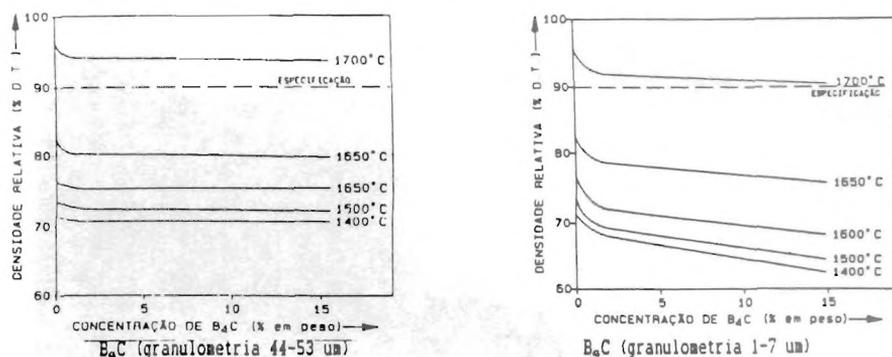


Figura 1: Densificação de pastilhas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C em função da concentração e da granulometria de B<sub>4</sub>C

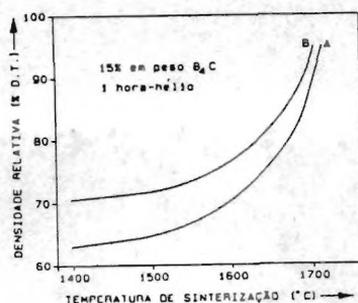


Figura 2: Efeito da temperatura de sinterização na sinterabilidade das pastilhas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C

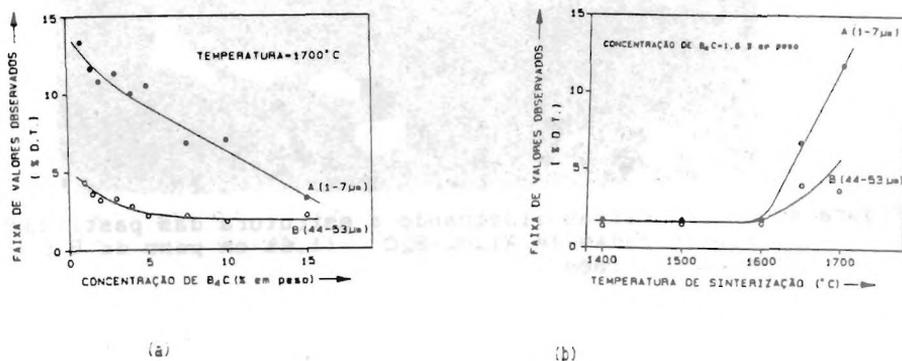


Figura 3: Dispersão dos resultados em função: (a) da concentração de B<sub>4</sub>C e (b) da temperatura de sinterização

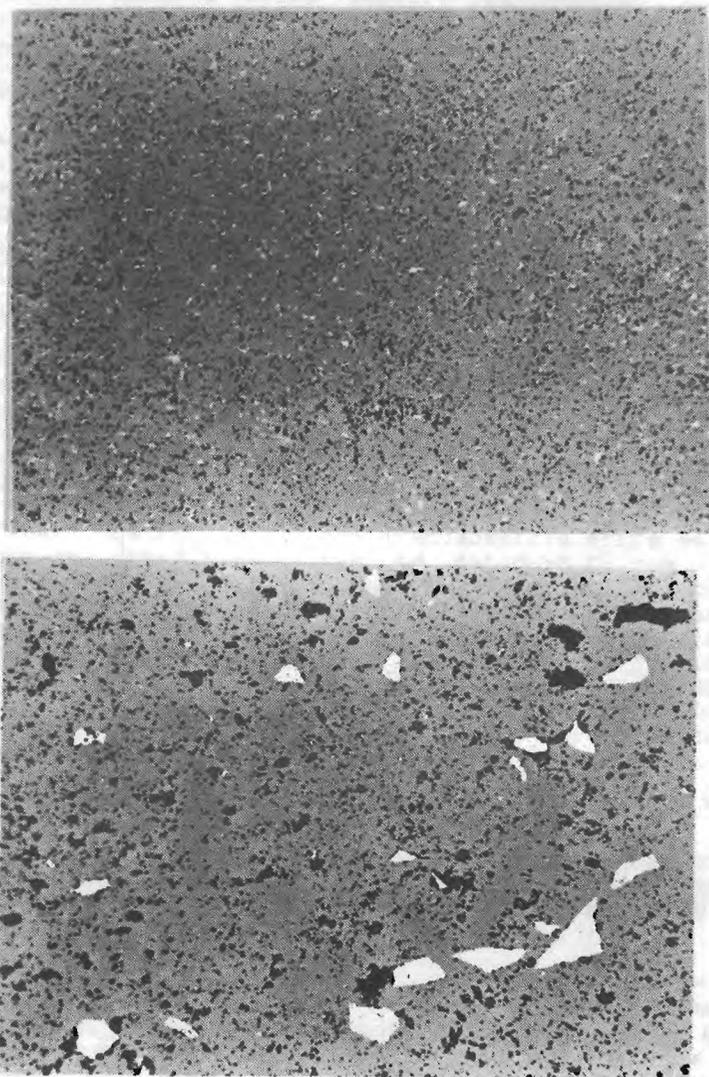


Figura 4: Micrografias ilustrando a estrutura das pastilhas sinterizadas de  $Al_2O_3-B_4C$  (1,6% em peso de  $B_4C$ ). Aumento: 100x