

BR-71264-73  
INIS-BR--5417

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

134 pages

**ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE  
CARBETO DE BORO POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA**

**ANGELA REGINA MATTOS DE CASTRO**

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Tecnologia Nuclear

Orientador: Dr. José Octavio Armani Paschoal



**SÃO PAULO**

**1989**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN**

*Ao*

*Antonio Carlos*

*Marcus Vinícius*

*Antonio Adolfo*

À *Solange da Silva* pela colaboração na execução do trabalho experimental.

À *Dra. Maria José Coutinho Nastasi* e a *Cleide Moreira da Silva* pelas análises de boro.

À *MSc. Susy Frey Sabato* pelas análises espectrográficas e ao *Juan F. Mendez Gamaro* pelas análises de carbono.

À *MSc. Ana Lúcia E. Godoy* e *Celso Vieira de Moraes* pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao *Engº Alexandre C. Alcaniz* e *Donata C. Oliveira* pela amizade e cooperação.

Ao *Rubens, Dolores, Emília, Deives, Odília* e *Sonia* pelo apoio e constantes incentivos.

## SUMÁRIO

	página
RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II - BORO E SEUS COMPOSTOS .....	5
II.1. Boro elementar .....	5
II.1.1. Histórico do elemento boro .....	5
II.1.2. Ocorrência .....	6
II.1.3. Processos de obtenção .....	6
II.1.4. Configuração eletrônica e estrutural .....	8
II.1.5. Propriedades físicas, químicas e nu cleares .....	8
II.1.6. Aplicações .....	14
II.2. Boretos .....	14
II.3. Ácido ortobórico .....	19
II.4. Óxido de boro .....	21
II.5. Carbetos de boro .....	24
II.5.1. Considerações gerais .....	24
II.5.2. Sistema boro-carbono .....	24
II.5.3. Carbono livre .....	27
II.5.4. Processos de obtenção .....	32

	<b>página</b>
II.5.4.1. Síntese a partir dos elementos .....	32
II.5.4.2. Redução magnesiotérmica .....	34
II.5.4.3. Redução carbotérmica .....	35
II.5.5. Propriedades físicas, químicas e <u>nu</u> cleares .....	38
 <b>CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	 42
III.1. Materiais .....	42
III.1.1. Ácido bórico .....	42
III.1.2. Carbono .....	42
III.2. Métodos .....	47
III.2.1. Processo de desidratação do ácido bórico .....	47
III.2.1.1. Estudo em atmosfera ambiente .....	47
III.2.1.2. Estudo em baixa pressão .....	47
III.2.2. Processo de redução carbotérmica do óxido de boro .....	49
III.2.3. Métodos de caracterização .....	53
III.2.3.1. Difração de raios X .....	53
III.2.3.2. Carbono total .....	58
III.2.3.3. Carbono livre .....	58
III.2.3.4. Boro total .....	60
III.2.3.5. Análise espectrográfica .....	61

	página
III.2.3.6. Microscopia eletrônica de varre dura .....	61
<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	62
IV.1. Processo de desidratação do ácido bó rico .....	62
IV.1.1. Influência da temperatura e pressão .....	62
IV.1.2. Influência da velocidade de aqueci mento .....	70
IV.1.3. Influência da umidade do ar .....	70
IV.2. Processo de redução carbotérmica do óxido de boro .....	72
IV.2.1. Estudo em forno de indução .....	72
IV.2.2. Estudo em forno de resistência de grafita .....	90
IV.3. Otimização do carbono livre por lixi via ácida .....	99
<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES</b> .....	108
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	110
 <b><u>FIGURAS</u></b>	
FIGURA 1 - Diagrama de equilíbrio do siste ma H <sub>2</sub> O - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
FIGURA 2 - Célula unitária do carbeto de bo ro .....	25

	página
FIGURA 3 - Diagrama de equilíbrio do sistema boro-carbono .....	28
FIGURA 4 - Nomograma apresentado por LIPP para determinação do teor de carbono livre em carbeta de boro .....	33
FIGURA 5 - Resultado da análise de difração de raios X a partir do ácido bórico .....	45
FIGURA 6 - Resultado da análise de difração de raios X a partir da grafita .....	46
FIGURA 7 - Desenho esquemático do sistema utilizado para o estudo da desidratação do ácido bórico .....	48
FIGURA 8 - Fluxograma esquemático do processo de redução carbotérmica do óxido de boro para obtenção de carbeta de boro .....	50
FIGURA 9 - Desenho esquemático do sistema utilizado em forno de indução para o estudo da redução carbotérmica .....	52
FIGURA 10 - Comportamento da reação de desidratação do ácido bórico em atmosfera ambiente .....	63
FIGURA 11 - Rendimento da reação de desidratação do ácido bórico em atmosfera ambiente .....	65
FIGURA 12 - Comportamento da reação de desidratação do ácido bórico em baixa pressão .....	66

FIGURA 13 - Micrografias obtidas por MEV a partir dos pós de: (a) ácido bórico e (b) óxido de boro .....	69
FIGURA 14 - Transformações ocorridas no pó de $B_2O_3$ em função do tempo de interação com o meio ambiente Umidade relativa do ar -65% .....	71
FIGURA 15 - Ganho de massa em função do tempo de interação do $B_2O_3$ com o meio ambiente. Umidade relativa do ar -65% .....	73
FIGURA 16 - Difratogramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de indução. Amostras das séries I-0 e I-40 .....	77
FIGURA 17 - Difratogramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de indução. Amostras das séries I-75 e I-100 .....	78
FIGURA 18 - Difratograma a partir do pó de carbeto de boro obtido por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de indução. Amostra da série I-125 .....	79
FIGURA 19 - Carbono total em função do excesso de óxido de boro determinado a partir do carbeto de boro obtido em forno de indução .....	81



<p>FIGURA 20 - Difrato<sup>g</sup>ramas a partir dos pós de carbeto de boro fornecidos pelas firmas VENTRON ALFA PRODUCTS e HERMANN C. STARCK BERLIN .....</p>	<p>84</p>
<p>FIGURA 21 - Determinação do carbono livre presente no carbeto de boro (amostra I-125) de acordo com o método proposto por BEAUVY e ANGERS .....</p>	<p>88</p>
<p>FIGURA 22 - Amostra de carbeto de boro da série I-125 após redução carbotérmica em forno de indução (a) e a respectiva micrografia obtida por MEV (b) .....</p>	<p>92</p>
<p>FIGURA 23 - Difrato<sup>g</sup>ramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de resistência de grafita. Amostras das séries GA-20 e GA-21. Atmosfera: argônio .....</p>	<p>95</p>
<p>FIGURA 24 - Difrato<sup>g</sup>ramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de resistência de grafita. Amostras das séries GA-23 e GA-24. Atmosfera: argônio .....</p>	<p>96</p>
<p>FIGURA 25 - Difrato<sup>g</sup>ramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por lixiviação com solução sulfocrômica concentrada. Amostras das séries IL<sub>1</sub>-75, IL<sub>2</sub>-75 e IL<sub>3</sub>-75 .....</p>	<p>101</p>

FIGURA 26 - Carbono total a partir do carbeto de boro (amostra I-75) em função do tempo de lixívia em solução sulfocrômica concentrada .....	104
FIGURA 27 - Difrátogramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por lixiviação com solução sulfocrômica diluída. Amostras das séries ILD <sub>1</sub> -75, ILD <sub>2</sub> -75 e ILD <sub>3</sub> -75 .....	105
FIGURA 28 - Carbono total a partir do carbeto de boro (amostra I-75) em função da concentração da solução sulfocrômica. Tempo de lixívia: 30 minutos .....	106

TABELAS

TABELA I - Principais reservas de minérios de boro .....	7
TABELA II - Formas alotrópicas do boro elementar e parâmetros da célula unitária .....	9
TABELA III- Principais propriedades físicas do boro elementar .....	11
TABELA IV - Propriedades nucleares dos principais elementos absorvedores de nêutrons .....	13
TABELA V - Classificação dos boretos de acordo com a sua distribuição na tabela periódica .....	15

	página
TABELA VI - Propriedades físicas dos principais boretos .....	17
TABELA VII - Algumas propriedades físicas do óxido de boro .....	23
TABELA VIII - Principais propriedades físicas do carbeto de boro .....	39
TABELA IX - Resultados das análises químicas por espectrografia a partir do ácido bórico e grafita .....	43
TABELA X - Resultados das análises granulométricas por peneiramento a partir do ácido bórico e grafita .....	44
TABELA XI - Composição das amostras utilizadas nos ensaios de redução carbotérmica em forno de indução .....	54
TABELA XII - Composição e forma física das amostras utilizadas nos ensaios de redução carbotérmica em forno de resistência de grafita. Série GN-1 a GN-8: 1570 °C; Série GN-9 a GN-16: 1700 °C. Atmosfera: nitrogênio .....	55
TABELA XIII - Composição e forma física das amostras utilizadas nos ensaios de redução carbotérmica em forno de resistência de grafita. Série GA-17 a GA-24: 1700 °C. Atmosfera: argônio .....	56

	página
TABELA XIV - Resultados da análise espectrográfica a partir do óxido de boro .....	67
TABELA XV - Temperatura de reação e tempo de residência em experimentos preliminares para a obtenção de carbeto de boro .....	74
TABELA XVI - Resultados da redução carbotérmica do óxido de boro realizada em forno de indução .....	76
TABELA XVII - Resultados de composição química (boro e carbono total) para diferentes pós de carbeto de boro .....	83
TABELA XVIII - Carbono livre estimado por diferentes métodos a partir de amostras de carbeto de boro da série I .....	86
TABELA XIX - Comparação entre a composição química e a relação B/C para o carbeto de boro obtido no presente trabalho e por diversos autores .....	89
TABELA XX - Composição química do carbeto de boro segundo especificação da norma ASTM e os valores obtidos no presente trabalho .....	91
TABELA XXI - Resultados da redução carbotérmica do óxido de boro realizada em forno de resistência de grafita. Atmosfera: argônio .....	93

TABELA XXII - Relação entre as intensidades relativas do carbeto de boro e da grafita obtidas a partir dos resultados de difração de raios X .....	97
TABELA XXIII - Resultados de carbono e boro total a partir do carbeto de boro (série I-75) antes e após lixiviação com solução sulfocrômica .....	102

# **ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARBETO DE BORO POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA**

Angela Regina Mattos de Castro

## **RESUMO**

O carbeto de boro -  $B_4C$  - é um material cerâmico de grande importância tecnológica por apresentar elevada dureza e alta estabilidade química e térmica. Na tecnologia nuclear este composto tem sido amplamente utilizado como material absorvedor de nêutrons em consequência da sua alta seção de choque de captura de nêutrons.

No presente trabalho apresenta-se os resultados do estudo do processo de obtenção de carbeto de boro por redução carbotérmica a partir do óxido de boro. Este estudo foi dividido em duas partes: na primeira, utilizando-se ácido bórico como material de partida, definiu-se os parâmetros de processo de obtenção de óxido de boro pela reação de desidratação do ácido bórico; na segunda, procedeu-se o estudo e a otimização da reação de redução carbotérmica a partir do óxido de boro, tendo como objetivo principal a obtenção de carbeto de boro de baixo teor de carbono livre.

Os insumos utilizados e os produtos obtidos neste trabalho foram caracterizados por análise química convencional e espectrográfica, por difração de raios X, por classificação granulométrica e por microscopia eletrônica de varredura.

A otimização dos processos estudados permitiu o desenvolvimento e a consolidação de uma tecnologia de fabricação de pós de carbeto de boro de alta qualidade, utilizando-se matérias-primas de baixo custo e de fácil aquisição no mercado nacional.

**STUDY AND OPTIMIZATION OF THE CARBOTHERMIC REDUCTION  
PROCESS FOR OBTAINING BORON CARBIDE**

Angela Regina Mattos de Castro

**ABSTRACT**

Boron carbide -  $B_4C$  - is a ceramic material of technological importance due to its hardness and high chemical and thermal stabilities. Moreover, its high neutron capture cross section makes it suitable for application as neutron absorber in nuclear technology.

The process for obtaining carbothermally derived boron carbide has been studied in two steps: firstly, the parameters of the boric acid  $\rightarrow$  boron oxide dehydration reaction have been defined; secondly, the optimization of the carbothermal reduction reaction using boron oxide has been undertaken looking for boron carbide having low level of free carbon.

The starting materials as well as the main products have been studied by chemical and spectrographic analyses, X-ray diffractometry, granulometric classification and scanning electron microscopy.

The optimization of the carbothermic reduction process allowed for the development and set up of a fabrication procedure yielding high quality  $B_4C$  powders, starting from low cost and easily available (*in the Brazilian market*) raw materials.



## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Materiais de controle são utilizados nos reatores nucleares com o propósito de absorver nêutrons e controlar a reatividade a níveis desejados.

Um material absorvedor de nêutrons diferencia-se de qualquer outro material do reator por apresentar uma alta probabilidade de absorção sem, no entanto, produzir novos ou adicionais nêutrons como resultado da absorção neutrônica<sup>24, 26, 33</sup>.

Os elementos absorvedores de nêutrons que constituem o sistema de controle são considerados componentes fundamentais do reator, pois eles devem permanecer funcionais durante o período de operação do reator<sup>30, 34</sup>.

O sistema de controle de um reator nuclear utiliza materiais absorvedores que podem ser empregados na forma de barras de controle, na forma de veneno queimável e também como material de blindagem.

As funções principais de uma barra de controle são as de propiciar o início e a parada total do reator, compensar as variações de reatividade devido ao consumo gradativo do combustível e fazer ajustamentos no nível de potência durante a operação do reator.

O veneno queimável tem por função o controle do excesso de reatividade do reator principalmente no início de operação propiciando, desta forma, uma distribuição uniforme da potência no núcleo do reator.

O material de blindagem possui um papel essencialmente de proteção que inclui a absorção dos nêutrons térmicos, a atenuação dos nêutrons rápidos e a contenção da irradiação proveniente dos produtos de fissão<sup>24, 26, 54, 55, 63</sup>.

Em reatores do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) as barras de controle são constituídas por varetas dispostas numa configuração do tipo aranha e este conjunto é inserido no arranjo do elemento combustível. Através de um movimento apropriado das barras de controle pode-se aumentar ou diminuir o fluxo neutrônico, permitindo um melhor ajuste da potência do reator<sup>5, 43, 54, 62, 63</sup>.

A seleção de um material absorvedor de nêutrons para aplicações em sistemas de controle deve ser baseada em alguns critérios, sendo que o principal é a seção de choque para captura de nêutrons. A faixa de energia dos nêutrons, ou seja, nêutrons térmicos, epitérmicos ou rápidos é um parâmetro importante nesta seleção, pois o material absorvedor deve apresentar uma seção de choque suficientemente alta no espectro de energia de interesse.

Além da seção de choque, outras propriedades do material absorvedor devem ser consideradas nesta avaliação, tais como as propriedades físicas, químicas e mecânicas bem como a resistência à corrosão, o desempenho sob irradiação e a compatibilidade com o material encamisante e refrigerante. Outros aspectos como custos e facilidade de fabricação e disponibilidade também devem ser considerados na seleção do material absorvedor de nêutrons.

Uma avaliação destas características conduz à um número restrito de materiais que podem ser utilizados como ab

sorvedores de nêutrons. Dentre estes destacam-se o háfnio, o boro e seus compostos e a liga prata-índio-cádmio.

Estes materiais podem ser empregados na forma elementar, na forma de compostos químicos (*óxidos, carbetos, nítretos, etc...*), na forma de ligas e na forma dispersa em uma matriz metálica<sup>3, 10, 20, 26, 33, 34, 35, 61</sup>.

O háfnio apresenta uma alta seção de choque para nêutrons térmicos e epitérmicos e é considerado o mais eficiente material absorvedor. A principal característica deste elemento é a de manter a alta efetividade como absorvedor mesmo quando exposto à altas taxas de queima porque os seus produtos de transmutação, ou seja, isótopos de háfnio, também possuem alta seção de choque. Por outro lado, sua aplicação se restringe a reatores especiais uma vez que o custo de fabricação é bastante elevado<sup>3, 33, 34</sup>.

Os elementos prata, índio e cádmio isoladamente, absorvem nêutrons numa faixa de energia distinta. A combinação destes elementos na forma de uma 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. Neste sentido, a liga 80% Ag - 15% In - 5% Cd (% em peso) é utilizada como material de controle na maioria dos reatores de potência comerciais<sup>3, 31, 34, 35</sup>.

O boro apresenta uma alta seção de choque de absorção e baixa atividade após irradiação, além de disponibilidade e baixo custo sendo utilizado em vários tipos de reatores como material de controle, veneno queimável ou material de blindagem.

A absorção neutrônica do boro ocorre pela reação  $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  que abrange toda a faixa do espectro de energia dos nêutrons (*térmicos, epitérmicos e rápidos*). A seção de choque do isótopo de boro de massa 10 é bastante elevada e os

elementos gerados após a reação (*lítio e hélio*) não são ra  
dioativos. O gás hélio formado durante a irradiação pode cau  
sar danos ao material quando altas taxas de queima são envol  
vidas. Este aspecto pode ser minimizado assegurando-se a inte  
gridade do encamisamento<sup>4, 17, 24, 31, 34, 35</sup>.

Dentre os compostos de boro, o carbetto de boro  
 -  $B_4C$  - tem se destacado na tecnologia nuclear devido às suas  
 propriedades, sendo usado como material absorvedor em barras  
 de controle e segurança, como veneno queimável e como mate  
rial de blindagem. O carbetto de boro ( $B_4C$ ) devido à sua alta  
 dureza, resistência química e alto ponto de fusão é também  
 usado, principalmente, como material abrasivo e como insumo  
 para a síntese de outros compostos de boro<sup>4, 30, 31, 35</sup>.

Tendo em vista a importância do composto  $B_4C$  não  
 só na tecnologia nuclear mas também em outros segmentos indus  
triais, procurou-se no presente trabalho desenvolver e otimi  
zar um processo de obtenção deste composto.

## **CAPÍTULO II**

### **BORO E SEUS COMPOSTOS**

#### **II.1. BORO ELEMENTAR**

##### **II.1.1. HISTÓRICO DO ELEMENTO BORO**

O elemento boro foi descoberto, simultaneamente, em 1808 por Sir HUMPREY DAVY na Inglaterra e por J.L. GAY-LUSSAC e L.J. THÉNARD na França.

Os estudos iniciais de DAVY foram realizados em 1807 a partir da decomposição eletrolítica do ácido bórico. Em 1808 DAVY relatou um método mais efetivo para a preparação do boro baseado na redução do ácido bórico pelo potássio. Experimentos similares foram realizados por GAY-LUSSAC e THÉNARD na França. Eles identificaram este produto como um novo elemento que, pelas propriedades apresentadas, deveria estar localizado na tabela periódica próximo ao elemento carbono. De uma maneira geral, estas pesquisas levaram à conclusão que, em muitos casos, as amostras obtidas eram bastante impuras.

H. MOISSAN, em 1892, mostrou que o produto obtido nos experimentos desenvolvidos por DAVY, GAY-LUSSAC e THÉNARD continham menos que 50% em boro. O aumento do grau de pureza foi conseguido por MOISSAN pela redução do óxido de boro por magnésio. Este método permitiu a obtenção de boro com pureza igual à 95%.

Boro elementar de alta pureza foi obtido por E. WEINTRAUB em 1909 por fusão a arco do produto preparado por MOISSAN<sup>11, 36, 46</sup>.

### II.1.2. OCORRÊNCIA

A ocorrência do boro é estimada em cerca de 10ppm da crosta terrestre. O boro encontra-se sob a forma de boratos de cálcio, sódio e magnésio bem como de ácido bórico, em jazidas relacionadas com atividade vulcânica.

As maiores reservas dos minerais de boro estão localizadas, principalmente, na Califórnia. Em menor proporção, encontram-se jazidas na Itália e na União Soviética. Na América do Sul, os boratos encontram-se nas áreas desérticas do Peru, Chile, Bolívia e Argentina. São citadas ainda, ocorrências de boratos no Tibet, Irã, Índia e China<sup>1, 24, 36, 52</sup>. A tabela I apresenta os principais minerais de boro.

Os cristais de bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) são produzidos a partir da Kernita por técnicas simples de cristalização fracionada. Este borato de sódio é utilizado para a produção de muitos compostos de boro<sup>24, 53</sup>.

### II.1.3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO

A obtenção do boro elementar é bastante dificultada, primeiro porque é um elemento altamente reativo e elevadas temperaturas são necessárias para a sua redução e segundo porque, nestas condições, outros compostos de boro de alta estabilidade são formados e que são extremamente difíceis de serem separados do elemento.

TABELA I - PRINCIPAIS RESERVAS DE MINÉRIOS DE BORO<sup>31,32</sup>

NOME	FÓRMULA	OCORRÊNCIA
BÓRAX	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Califórnia, América do Sul, Tibet, etc..
KERNITA	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Califórnia, Tincalayu (Argentina)
COLEMANITA	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Califórnia
ULEXITA	$\text{NaCaB}_5\text{O}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Califórnia, América do Sul
BORACITA	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6 \cdot \text{MgCl}_2$	Strassfurt (Alemanha) e outros depósitos oceânicos
SASSOLITA	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Larderello (Itália), Califórnia, Nevada
PRICEÍTA	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Ásia menor, Oregon

Os principais métodos de produção do boro elementar a partir de seus compostos são: eletrólise de sais fundidos, decomposição térmica dos compostos de boro, redução por metais e redução dos compostos voláteis de boro por hidrogênio.

Dentre estes, o mais efetivo para a preparação do boro de alta pureza é a redução do tribrometo de boro ( $BBr_3$ ) por hidrogênio<sup>10,24,36,46</sup>.

#### II.1.4. CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA E ESTRUTURAL

O boro situa-se no grupo IIIa da classificação periódica e apresenta número atômico igual à 5 e configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

O boro é um elemento que apresenta um caráter não metálico, devido ao pequeno tamanho do seu átomo e a elevada concentração de carga nuclear. A disponibilidade de somente 3 elétrons contribuem para que as ligações do boro com os outros elementos seja essencialmente do tipo covalente, envolvendo os 4 orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ .

Como forma de compensar os poucos elétrons disponíveis nos orbitais eletrônicos, o boro apresenta um polimorfismo estrutural que é peculiar a este elemento<sup>16,17,36,72</sup>. As diferentes formas alotrópicas apresentadas pelo boro, bem como os parâmetros da célula unitária são mostrados na tabela II.

#### II.1.5. PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E NUCLEARES

As principais propriedades físicas do boro ele



TABELA II - FORMAS ALOTRÓPICAS DO BORO ELEMENTAR E PARÂMETROS DA CÉLULA UNITÁRIA\*

FORMA ALOTRÓPICA	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$\alpha$	ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA
$\alpha$ - romboédrica	5,057	-	58,06°	12
hexagonal	4,908	12,567	-	36
$\beta$ - romboédrica	10,145	-	65,28°	105
hexagonal	10,96	23,78	-	324
$\alpha$ - tetragonal I	8,75	5,06	-	50
tetragonal II	8,57	8,13	-	$\approx$ 78
tetragonal III	10,12	14,14	-	$\approx$ 192
hexagonal	8,932	9,8	-	$\approx$ 90

mentar são apresentadas na tabela III. No caso do boro, a determinação precisa de algumas propriedades é prejudicada pelo complexo polimorfismo deste elemento. Além disso, existe o problema da contaminação por impurezas associadas ao processo de obtenção do boro que pode, em muitos casos, alterar as propriedades deste elemento<sup>4, 24, 26, 27, 35</sup>.

O alto ponto de fusão e a dureza são importantes propriedades que permitem a utilização do boro em determinadas aplicações.

O boro tem sido utilizado como agente redutor para a obtenção dos metais cobre, estanho, chumbo, bismuto, ferro e cobalto a partir da reação com o respectivo óxido.

A oxidação do boro resulta na formação de óxido de boro ( $B_2O_3$ ). De maneira semelhante, quando reage com nitrogênio ou amônia forma nitreto de boro ( $BN$ ). O carbeto ( $B_4C$ ) é obtido pela reação entre o boro e carbono em altas temperaturas.

Quando o boro é aquecido em presença de cloretos a  $400^\circ C$  forma-se o  $BCl_3$ . Uma reação semelhante com brometos ocorre a  $600^\circ C$  e com os iodetos a  $700^\circ C$ . Fluoretos reagem com o boro a temperatura ambiente para a formação de  $BF_3$ .

O boro reage com muitos metais formando os respectivos boretos entre  $1800^\circ$  e  $2000^\circ C$ .

De maneira geral, o boro apresenta grande resistência química a ácidos, bases, sais e metais líquidos. O boro pode ser dissolvido por fusão com carbonato de sódio ou pela mistura carbonato de sódio-nitrato de potássio em temperaturas de  $850^\circ - 900^\circ C$  para garantir a completa reação<sup>4, 24, 26, 27, 35</sup>.

As propriedades do boro de interesse na área nuclear estão relacionadas ao isótopo de massa 10, que apresentu

TABELA III - PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS DO BORO ELEMEN-  
TAR

PROPRIEDADE	VALOR	REFERÊNCIA
<b>DENSIDADE, g/cm<sup>3</sup></b>		
amorfo	2,35	4,36
cristalino	2,48	4
<b>PONTO DE FUSÃO, °C</b>		
	2200	36
	2300	4
	2000-2075	24,52,55
<b>PONTO DE EBULIÇÃO, °C</b>		
	2550	24,52,55
	3650	36
<b>PRESSÃO DE VAPOR, atm</b>		
1500 °K	10 <sup>-6</sup>	24,55
2800 °K	1	24,55
<b>ENTALPIA DE TRANSIÇÃO, Kcal/mol</b>		
ΔH amorfo → cristalino	1,2	36
<b>ENTROPIA, cal/°C mol</b>		
amorfo	1,564	36
cristalino	1,403	36
<b>DUREZA, escala Mohs</b>	11	36

ta uma alta seção de choque para captura de nêutrons.

O boro natural apresenta dois isótopos, de massa 10 e 11, com uma composição igual à 19,78% de boro-10 e 80,22% de boro-11.

A seção de choque de absorção de nêutrons do boro natural é da ordem de 755 barns. Considerando-se os isótopos puros, tem-se os valores de 4000 barns para o boro-10 e 0,05 barns para o boro-11. Isto significa que o boro-10 isotopicamente puro é cinco vezes mais efetivo como barreira neutrônica que o boro natural. É possível aumentar a concentração do isótopo boro-10 a partir do boro natural por processos de enriquecimento, embora isto implique em maiores custos. A literatura cita alguns processos de separação isotópica, onde destaca-se o processo de destilação fracionada de complexos de  $\text{BF}_3$  com dimetil ou dietil éteres<sup>4, 11, 24, 36, 40, 51, 55</sup>.

A alta seção de choque para captura de nêutrons apresentada pelo boro está diretamente ligada ao seu uso na tecnologia nuclear. A tabela IV apresenta uma comparação das propriedades nucleares do boro com outros elementos, que também encontram aplicações em reatores nucleares<sup>5, 26, 51, 54, 55, 61</sup>.

O boro absorve nêutrons térmicos de acordo com a reação  $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ , resultando na formação de hélio e lítio que não são produtos radioativos. Em fluxos neutrônicos de alta energia, a captura pode ocorrer de acordo com a reação  $^{10}\text{B} (n, 2\alpha) ^3\text{T}$ , onde observa-se a formação de trítio<sup>4, 17, 24, 36, 55</sup>.

Durante a irradiação, a formação de hélio pode causar problemas como fragilização e inchamento do material de controle. Estes problemas podem ser minimizados pela adequada acomodação do gás gerado na própria estrutura cristalina do material ou pela concepção utilizada para a vareta de controle de modo a assegurar a sua integridade<sup>31, 54, 57</sup>.

TABELA IV - PROPRIEDADES NUCLEARES DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS  
 ABSORVEDORES DE NÊUTRONS<sup>26, 31, 33</sup>

ELEMENTO	PESO ATÔMICO	ABUNDÂNCIA DO ISÓTOPO (%)	SEÇÃO DE CHOQUE (barns)	REAÇÃO DE ABSORÇÃO	ISÓTOPO PRODUZIDO NA ABSORÇÃO
B	10,82		755 $\pm$ 2		
	10	19,8	4000	n, $\alpha$	<sup>7</sup> Li
Ag	107,88		63 $\pm$ 1	n, $\gamma$	<sup>108</sup> Ag
	107	51,4	31 $\pm$ 2		<sup>108</sup> Cd
	109	48,6	87 $\pm$ 7		<sup>110</sup> Ag
Cd	112,41		2450 $\pm$ 50	n, $\gamma$	
	113	12,3	20000 $\pm$ 300		<sup>114</sup> Cd
In	114,82		196 $\pm$ 5	n, $\gamma$	
	113	4,3	58 $\pm$ 13		<sup>114</sup> In <sup>114</sup> Sn
	115	95,7	207 $\pm$ 21		<sup>116</sup> In <sup>116</sup> Sn
Hf	175,58		105 $\pm$ 5	n, $\gamma$	
	174	0,2	1500 $\pm$ 1000		<sup>175</sup> Hf
	176	5,1	15 $\pm$ 15		<sup>177</sup> Hf
	177	18,4	380 $\pm$ 30		<sup>178</sup> Hf
	178	27,1	75 $\pm$ 10		<sup>179</sup> Hf
	179	13,8	65 $\pm$ 15		<sup>180</sup> Hf
	180	35,4	14 $\pm$ 5		<sup>181</sup> Hf <sup>181</sup> Ta
Gd	157,26		46000 $\pm$ 2000		
	155	14,73	61000 $\pm$ 5000	n, $\gamma$	<sup>156</sup> Gd
	157	15,68	240000 $\pm$ 12000		<sup>158</sup> Gd

### II.1.6. APLICAÇÕES

O boro encontra utilização na tecnologia nuclear, principalmente na forma de carbeto de boro ( $B_4C$ ), devido à sua alta seção de choque de captura de nêutrons. Neste caso, é empregado como barra de controle, como veneno queimável e como material para blindagem neutrônica.

O boro encontra aplicação na produção de certos combustíveis, principalmente, para foguetes de exploração espacial, onde compostos de boro e hidrogênio, denominados boranas, queimam produzindo mais energia que os hidrocarbonetos. O boro pode ainda ser utilizado em outras aplicações, como em ligas refratárias, aditivo em aços de alta qualidade para melhorar as características de dureza, como material abrasivo, na produção de polímeros resistentes ao calor e também como catalisador<sup>1, 24, 52, 55</sup>.

### II.2. BORETOS

Boretos são compostos binários que o boro forma com elementos menos eletronegativos, comumente os metais. Modernamente esta definição foi ampliada e engloba a maioria dos compostos binários de boro que apresentam propriedades características dos boretos.

O boro forma compostos binários com a maioria dos elementos da tabela periódica, exceto com os gases nobres e os elementos dos grupos do zinco, gálio e germânio<sup>16, 53, 67</sup>. A tabela V apresenta os boretos de acordo com a sua classificação na tabela periódica. Os boretos citados entre parênteses indicam que, tais compostos, ainda não tiveram a sua composição química devidamente definida por dificuldades de preparação e de controle analítico.

TABELA V - CLASSIFICAÇÃO DOS BORETOS DE ACORDO COM A SUA DISTRIBUIÇÃO NA TABELA PERIÓDICA\* 6

LiB <sub>1</sub> (LLiB <sub>3</sub> )	BeB <sub>2</sub> BeB <sub>4</sub> BeB <sub>6</sub> BeB <sub>8</sub> BeB <sub>10</sub> BeB <sub>12</sub>											B	B <sub>2</sub> C <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	BaBN sub BN B(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	NbB <sub>2</sub> NbB <sub>4</sub> NbB <sub>6</sub> NbB <sub>8</sub>												AlB <sub>2</sub> (AlB <sub>4</sub> ) AlB <sub>10</sub> AlB <sub>12</sub> PAlB <sub>12</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>7</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub>	BP Bi <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Bi <sub>12</sub> P <sub>2</sub>
KB <sub>6</sub>	(CaB <sub>2</sub> ) CaB <sub>4</sub> CaB <sub>6</sub>	ScB <sub>2</sub> ScB <sub>4</sub> ScB <sub>6</sub> ScB <sub>8</sub>	(Ti <sub>2</sub> B) TiB Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub> TiB <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> B V <sub>3</sub> B <sub>2</sub> VB V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> V <sub>2</sub> B <sub>3</sub> VB <sub>2</sub>	Cr <sub>6</sub> B Cr <sub>7</sub> B Cr <sub>8</sub> B <sub>3</sub> Cr <sub>9</sub> B <sub>2</sub> CrB Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub> CrB <sub>2</sub> CrB <sub>4</sub> (CrB <sub>5</sub> )	Mn <sub>4</sub> B Mn <sub>7</sub> B MnB Mn <sub>3</sub> B <sub>4</sub> Mn <sub>5</sub> B <sub>2</sub> MnB <sub>2</sub> MnB <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> B FeB	Co <sub>3</sub> B Co <sub>2</sub> B CoB	Ni <sub>3</sub> B Ni <sub>2</sub> B Ni <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> NiB (Ni <sub>2</sub> B <sub>3</sub> ) NiB <sub>2</sub> NiB <sub>12</sub>	(CuB <sub>22</sub> )	Zn	Ge	Se	BiAs Bi <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	
(RnB <sub>6</sub> )	SrB <sub>6</sub>	YB <sub>2</sub> YB <sub>4</sub> YB <sub>6</sub> YB <sub>12</sub> YB <sub>66</sub>	ZrB ZrB <sub>2</sub> ZrB <sub>6</sub> ZrB <sub>12</sub>	(Nb <sub>2</sub> B) Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> NbB Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub> NbB <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> B Mo <sub>3</sub> B <sub>2</sub> MoB Mo <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub> MoB <sub>4</sub> MoB <sub>12</sub>	Tc <sub>3</sub> B Tc <sub>7</sub> B <sub>3</sub> TcB Tc <sub>3</sub> B <sub>4</sub> TcB <sub>2</sub>	Ru <sub>7</sub> B <sub>3</sub> Ru <sub>11</sub> B Ru <sub>11</sub> Ru <sub>2</sub> B <sub>3</sub> RuB <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	Rh <sub>7</sub> B <sub>3</sub> (Rh <sub>2</sub> B) Rh <sub>11</sub> (RhB <sub>2</sub> )	Pd <sub>3</sub> B Pd <sub>5</sub> B <sub>2</sub> (Pd <sub>2</sub> B)	(AgB <sub>2</sub> )	Cd	In	Sn	(BSb)	
(CoB <sub>6</sub> )	BeB <sub>6</sub>	La <sub>2</sub> B LaB <sub>2</sub> LaB <sub>4</sub> LaB <sub>6</sub> (LaB <sub>12</sub> )	HfB HfB <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> B Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub> TaB Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> TaB <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> B WB WB <sub>2</sub> W <sub>2</sub> B <sub>3</sub> WB <sub>4</sub> WB <sub>12</sub>	(Re <sub>4</sub> B) Re <sub>3</sub> B Re <sub>7</sub> B <sub>3</sub> (Re <sub>3</sub> B <sub>2</sub> ) ReB (Re <sub>3</sub> B <sub>4</sub> ) (Re <sub>2</sub> B <sub>3</sub> ) ReB <sub>2</sub> (Re <sub>2</sub> B <sub>5</sub> ) ReB <sub>3</sub>	(OsB) OsB <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	IrB <sub>11</sub> (IrB <sub>2</sub> )	Pt <sub>3</sub> B Pt <sub>2</sub> B Pt <sub>3</sub> B <sub>2</sub> PtB	(AuB <sub>2</sub> )	Hg	Tl	Pb	Bi	

CoB <sub>4</sub> CoB <sub>6</sub>	PrB <sub>4</sub> PrB <sub>6</sub>	NdB <sub>4</sub> NdB <sub>6</sub>	Pm	SrB <sub>4</sub> Srb <sub>6</sub>	EuB <sub>4</sub> EuB <sub>6</sub>	GdB <sub>2</sub> GdB <sub>4</sub> GdB <sub>6</sub> GdB <sub>100</sub>	TbB <sub>2</sub> TbB <sub>4</sub> TbB <sub>6</sub> TbB <sub>12</sub> TbB <sub>70</sub>	DyB <sub>2</sub> DyB <sub>4</sub> DyB <sub>6</sub> DyB <sub>12</sub>	HoB <sub>2</sub> HoB <sub>4</sub> HoB <sub>6</sub> HoB <sub>12</sub> HoB <sub>70</sub>	ErB <sub>2</sub> ErB <sub>4</sub> ErB <sub>6</sub> ErB <sub>12</sub>	TmB <sub>4</sub> TmB <sub>6</sub> TmB <sub>12</sub>	YbB <sub>4</sub> YbB <sub>6</sub> YbB <sub>12</sub> YbB <sub>70</sub>	LuB <sub>2</sub> LuB <sub>4</sub> LuB <sub>6</sub> LuB <sub>12</sub>
ThB <sub>4</sub> ThB <sub>6</sub> ThB <sub>10</sub> ThB <sub>66</sub>	Po	UB <sub>2</sub> UB <sub>4</sub> UB <sub>12</sub>	NpB <sub>2</sub> NpB <sub>4</sub> NpB <sub>6</sub> NpB <sub>12</sub>	(PuB) PuB <sub>2</sub> PuB <sub>4</sub> PuB <sub>6</sub> PuB <sub>12</sub> PuB <sub>100</sub>	AmB <sub>4</sub> AmB <sub>6</sub>	Cm	Bk	Cf	Ee	Fm	Md	No	Lr

A literatura cita os processos de obtenção dos boretos utilizados em escala laboratorial bem como para uma produção comercial. Nesta última classificação destaca-se a preparação dos boretos metálicos a partir da redução do respectivo óxido pelo carbeto de boro ( $B_4C$ ). Este processo tem sido usado para a fabricação, em grande escala, da maioria dos hexa, tetra e diboretos dos metais de transição. A formação dos boretos normalmente envolve altas temperaturas e o produto obtido nem sempre é suficientemente puro. Em muitos casos, a estequiometria dos boretos obtidos é difícil de ser determinada<sup>22, 36, 67</sup>.

Os boretos caracterizam-se por apresentar alto ponto de fusão, alta dureza e, em muitos casos, alta condutividade elétrica. A tabela VI apresenta algumas propriedades físicas dos principais boretos. Da mesma forma que o boro elementar, as propriedades físicas dos boretos dependem, principalmente, da sua pureza e as variações dos valores citados na literatura refletem as dificuldades de preparação dos compostos e da determinação precisa da estequiometria.

Boretos de Al, Si, Ti, Zr e Hf podem ser obtidos com alto grau de pureza pelo aquecimento da mistura de haletos do boro e do metal correspondente no intervalo de temperatura de 1000° a 1300°C em presença de hidrogênio.

O nitreto de boro pode se apresentar na estrutura cristalina hexagonal ou cúbica. A forma hexagonal pode ser sintetizada pela reação entre o óxido de boro ou boratos com cloreto de amônio em atmosfera de nitrogênio bem como pelo tratamento do tricloreto de boro com um excesso de amônia em temperaturas na faixa de 800° a 1500°C. O nitreto de boro cúbico pode ser sintetizado a partir da forma hexagonal, sendo necessário altas temperatura e pressão<sup>28, 36, 67</sup>.

Quimicamente, os boretos se caracterizam por uma grande inércia química com relação a reagentes não oxidantes. Em condições oxidantes a resistência química aumenta com o



TABELA VI - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS PRINCIPAIS BORETOS<sup>64, 67</sup>

	DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	PONTO DE FUSÃO (°C)	$\Delta H_f$ (Kcal/mol)	RESISTIVIDADE ( $\mu\Omega\text{cm}$ ) (25°C)	MICRODUREZA VPN (Kg/mm <sup>2</sup> )
CaB <sub>6</sub>	2,46	2230		> 200	2750
AlB <sub>2</sub>	3,16	1710			980
$\alpha$ -AlB <sub>12</sub>	2,58	2050			2400
LaB <sub>6</sub>	4,72	2230		15	2770
B <sub>4</sub> C	2,52	2450	- 14		$\cong$ 5000
B <sub>4</sub> Si	2,43	1950			$\cong$ 2000
TiB <sub>2</sub>	4,52	2980	- 67	9 - 15	3250
ZrB <sub>2</sub>	6,09	3040	- 73	7 - 10	2250
HfB <sub>2</sub>	11,20	3250	- 79	10 - 12	2900
BN (hex.)	2,27	$\cong$ 3000	- 61		230
BN (cub.)	3,48				
BP	2,4	1100	-100		3500
VB <sub>2</sub>	5,10	2400	- 24	16 - 38	2100
NbB <sub>2</sub>	7,21	3000	- 40	12 - 65	2100
TaB <sub>2</sub>	12,60	3100	- 47	14 - 68	2000
CrB <sub>2</sub>	5,20	1900	- 31	21 - 56	$\cong$ 1900
Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	7,48	2100	- 20	18 - 45	2350
W <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	13,1	2200	- 18	21 - 56	2650
Fe <sub>2</sub> B		1390			
Co <sub>2</sub> B		1265			1150
ThB <sub>6</sub>	8,45	2200	- 52		2650
UB <sub>6</sub>	9,38	2100			2500

aumento do teor de boro. Os boretos são resistentes a oxidação atmosférica em baixas temperaturas. Em temperaturas elevadas, a maioria dos boretos sofre oxidação, cuja velocidade dependerá do grau de pureza e das propriedades da camada superficial do óxido.

Geralmente, os boretos não reagem com o carbono. A literatura tem registrado poucos casos de boretos que formam o respectivo carbeto quando aquecido em presença de carbono, como por exemplo o nitreto de boro, que reage com a grafita para formar carbeto de boro em temperatura próxima à 1700°C.

Os fluoretos reagem com a maioria dos boretos. Os outros halogênios são menos reativos e normalmente necessitam de aquecimento. Todos os boretos reagem com sais fundidos tais como hidróxidos, carbonatos, nitratos e peróxidos. A dissolução dos boretos em sais fundidos é normalmente o método adotado para a sua decomposição em procedimentos analíticos<sup>36, 53, 67</sup>.

A grande resistência ao ataque de metais líquidos permite que os boretos de Zr e Ti sejam utilizados como cadinhos e reatores em altas temperaturas para a evaporação à vácuo de metais. A resistência ao ataque químico em altas temperaturas associada à condutividade elétrica permitem que estes boretos sejam utilizados como catodos em células eletrolíticas de produção de alumínio.

As principais aplicações do nitreto de boro incluem a sua utilização como lubrificante em altas temperaturas, em cadinhos no processamento de metais puros e como material isolante na indústria eletro-eletrônica devido a sua alta condutividade térmica e excelente resistividade elétrica<sup>22, 36, 67</sup>.

### 11.3. ÁCIDO ORTOBÓRICO

O ácido ortobórico ( $H_3BO_3$ ) é o principal oxo-ácido do boro, comumente conhecido como ácido bórico, cuja ocorrência na crosta terrestre se dá na forma do mineral Sassolita. O ácido bórico pode ser preparado pela adição de ácidos minerais a soluções de boratos como o tetraborato de sódio ( $Na_2B_4O_7$ ).

O ácido bórico se apresenta em uma única forma cristalina, cuja célula unitária é triclínica, contendo quatro moléculas de  $B(OH)_3$ , com os seguintes parâmetros:  $a = 7,039 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,053 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,578 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 92,58^\circ$ ;  $\beta = 101,17^\circ$ ;  $\gamma = 119,83^\circ$  <sup>25,36,53,73</sup>.

O ponto de fusão do  $H_3BO_3$  é da ordem de  $170^\circ C$  e a densidade na temperatura ambiente é igual a  $1,48 \text{ g/cm}^3$ . Este composto apresenta uma alta pressão de vapor. O diagrama de equilíbrio do sistema  $H_2O - B_2O_3$  <sup>60</sup>, apresentado na figura 1, mostra as condições de temperatura e concentração para a existência, em equilíbrio, das fases  $H_3BO_3$ ,  $HBO_2$  e  $B_2O_3$ . A decomposição do  $H_3BO_3$  à  $B_2O_3$  pode envolver a formação do composto intermediário  $HBO_2$ , designado ácido metabórico, que apresenta-se em diferentes formas cristalinas. A formação de  $HBO_2 - III$  é observada em temperaturas próximas a  $130^\circ C$ , apresentando estrutura cristalina ortorrômbica e densidade igual a  $1,78 \text{ g/cm}^3$ , que funde congruentemente a  $176^\circ C$ . Esta fase é convertida em  $HBO_2 - II$  (monoclínica, densidade  $2,04 \text{ g/cm}^3$  e ponto de fusão  $200,9^\circ C$ ) com o aquecimento na faixa de  $130^\circ$  a  $150^\circ C$ . A forma  $HBO_2 - I$  (cúbica, densidade  $2,486 \text{ g/cm}^3$  e ponto de fusão  $236^\circ C$ ) é obtida em temperaturas acima de  $150^\circ C$  <sup>22</sup> <sup>23,36,53,60</sup>.

DASGUPTA e BANERJEE <sup>25</sup> estudaram as transformações de fase dos compostos decorrentes da desidratação do ácido bórico. Segundo estes autores, as condições de formação do ácido metabórico e do óxido de boro são determinadas pela temperatura e pelo tempo de aquecimento. Estudos conduzidos

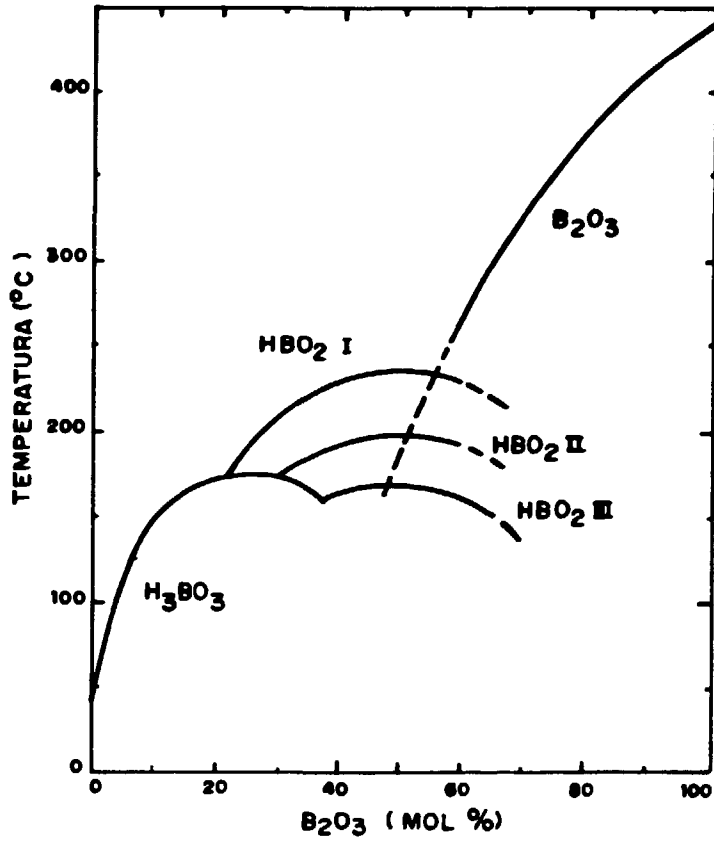


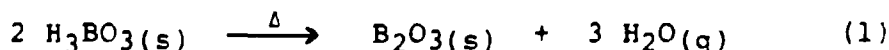
FIGURA 1 - Diagrama de equilíbrio do sistema  
 $\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ .

por análise térmica diferencial indicaram que a desidratação do ácido bórico até 100°C não é acompanhada pela perda de massa, acusando apenas um máximo exotérmico na região de 100°C. A partir de análises químicas foi possível verificar que, nesta temperatura, ocorria a transformação de  $H_3BO_3$  em ácido metabórico, sendo posteriormente confirmado pela análise de difração de raios X. Da mesma forma, os difratogramas dos produtos obtidos nos testes de desidratação em temperaturas acima de 140°C indicaram apenas a formação de  $B_2O_3$ .

O ácido bórico é considerado um ácido fraco, solúvel em água e é usado para a formação de outros compostos mais complexos da família de boratos. Em solução, o ácido bórico, apresenta propriedades antissépticas e, devido a sua baixa acidez, é empregado na medicina para a preparação de desinfetantes e remédios<sup>22, 36, 52, 53</sup>.

#### II.4. ÓXIDO DE BORO

O boro forma vários compostos com o oxigênio, sendo o principal o óxido de boro ( $B_2O_3$ ). A obtenção do óxido de boro se dá, principalmente, pela reação de desidratação do ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) de acordo com:



O óxido de boro formado a partir do aquecimento do ácido bórico em atmosfera ambiente apresenta-se sob a forma de uma massa fundida, vítrea, higroscópica e com resistência à moagem. A desidratação do ácido bórico pode também ser processada em baixa pressão. Neste caso, o óxido de boro obtido apresenta-se com diferentes características, ou seja, granulado, poroso e com boa escoabilidade<sup>22, 36, 53, 60</sup>.

SOMER e SOMER<sup>11</sup> citam em seu trabalho que a desidratação do ácido bórico conduzida em pressão de 2000 - 6665 Pa (15-50 torr) ocorre em três estágios. Na faixa de 80°-95°C foi observada a formação do ácido metabórico ( $HBO_2$ ), cuja dissociação ocorria entre 110° a 145°C, originando um composto hidratado intermediário. Com aquecimento contínuo acima de 145°C foi verificada a decomposição do composto intermediário em  $B_2O_3$  e vapor d'água. Em pressões da ordem de 1333 Pa (10 torr), notou-se que a desidratação ocorria em apenas 1 estágio, onde o  $H_3BO_3$  dissociava-se em  $B_2O_3$  e vapor d'água.

O óxido de boro pode existir sob as formas vítrea e cristalina. O material vítreo consiste de camadas duplas e simples de grupos  $BO_3$ . A forma cristalina possui uma célula unitária hexagonal que contém 3  $B_2O_3$ . A estrutura consiste de dois tipos de tetraedros  $BO_4$  ligados nos vértices, formando uma rede tridimensional semelhante a estrutura do quartzo<sup>22, 36, 33</sup>.

Algumas propriedades do óxido de boro ( $B_2O_3$ ) são apresentadas na tabela VII. Este composto pode ser reduzido por metais alcalinos, magnésio e carbono para formar boro elementar, boretos e ligas de boro. O carbetto de boro é obtido pela redução do óxido de boro por carbono em altas temperaturas. Fluoretos reagem rapidamente com o  $B_2O_3$  para formar  $BF_3$ . Cloretos e brometos reagem na presença de carbono com o óxido de boro originando  $BCl_3$  e  $BBr_3$ . O óxido de boro solubiliza em água com considerável evolução de calor para a preparação de soluções de ácido bórico<sup>22, 36, 32, 33</sup>.

A principal aplicação do óxido de boro é na indústria de vidros, onde é amplamente utilizado em vidro borossilicato devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica e a sua fácil trabalhabilidade.

TABELA VII - ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓXIDO DE BORO<sup>14</sup>

PROPRIEDADE	VALOR
DENSIDADE, g/cm <sup>3</sup>	
amorfo	1,80 - 1,84
cristalino	2,46
PONTO DE FUSÃO, °C	450
PONTO DE EBULIÇÃO, °C	2250
ENTALPIA DE FORMAÇÃO, Kcal/mol	- 306,14
ENTROPIA, cal/ °C mol	- 63,43
ENTALPIA DE TRANSIÇÃO, Kcal/mol	
Δ amorfo → cristalino	- 4,36
ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO, Kcal/mol	89,4
ENTALPIA DE FUSÃO, Kcal/mol	5,3
ENTALPIA DE HIDRATAÇÃO, Kcal/mol	
Δ amorfo → cristalino	- 18,26

## II.5. CARBETO DE BORO

### II.5.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O carbeto de boro foi descoberto em 1899 por H. MOISSAN, sendo obtido, na época, pelo aquecimento dos elementos (*boro e carbono*) em forno elétrico. Na ocasião, MOISSAN relatou que o carbeto de boro formado possuía a composição  $B_6C$ . Em 1934, R.R. RIDGWAY estabeleceu a relação B/C igual a 4 como a composição do carbeto de boro, baseado em medidas físicas e análises químicas. RIDGWAY observou que, no sistema boro-carbono, existia apenas um composto de composição  $B_4C$ . Embora, saiba-se que o carbeto de boro pode existir com uma relação B/C diferente de quatro, é comum referir-se a este composto em termos da fórmula  $B_4C$ .

Devido a sua elevada dureza, o carbeto de boro foi, inicialmente, considerado um material abrasivo, usado em rebolos especiais. Recentemente, este composto passou a ser consumido em um mercado de maior exigência tecnológica, particularmente na área nuclear. Conseqüentemente, os processos de obtenção e os métodos de caracterização do produto final foram aprimorados com o objetivo de produzir  $B_4C$  de alta pureza<sup>24, 22, 48, 49</sup>.

### II.5.2. SISTEMA BORO-CARBONO

O carbeto de boro se apresenta em apenas uma forma alotrópica do tipo romboédrica, cuja célula consiste de 15 átomos, conforme apresentado na figura 2. Estudos a respeito da estrutura cristalina do carbeto de boro mostram que os icosaedros de boro ( $F_{12}$ ) estão dispostos no vértice da célula unitária romboédrica com 3 átomos de carbono dispostos linearmente nas diagonais, sendo desta maneira,  $B_{12}C_3$  a fórmula mo



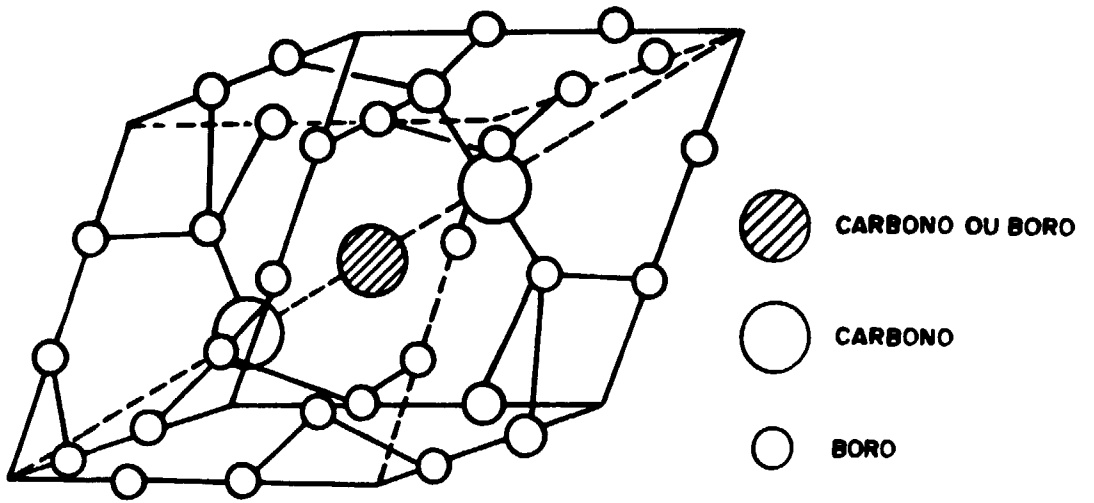


FIGURA 2 - Célula unitária do carbeto de boro <sup>51</sup>.

lecular do composto. Recentes investigações sobre a estrutura cristalina do carbeta de boro, baseadas nas técnicas de espectrometria de absorção por infravermelho e ressonância nuclear magnética (NMR), indicam que mais da metade das posições centrais da cadeia triatômica de carbono são ocupadas por átomos de boro, tendo sido proposta a fórmula  $B_{13}C_2$ , ou  $B_{12}(CBC)$ , para a fase carbeta de boro. Desta forma, a substituição de átomos de carbono por boro, em solução sólida, ocorre em composições na faixa entre  $B_{12}C_3$  e  $B_{13}C_2$ . A possibilidade de substituição dos átomos de boro e carbono permite ao carbeta de boro se apresentar com variadas composições mantendo a mesma estrutura cristalina romboédrica básica<sup>7, 8, 20, 21, 43, 49, 51, 62</sup>.

Os parâmetros da célula unitária para o carbeta de boro no sistema romboédrico são  $a=5,19 \text{ \AA}$  e  $\alpha=66^{\circ}18'$ <sup>20, 24</sup> com pequenos desvios segundo outros autores<sup>7, 21, 43</sup>. Geralmente, a estrutura cristalina do carbeta de boro é também indexada no sistema hexagonal, cujos parâmetros da célula unitária são  $a=5,60 \text{ \AA}$  e  $c=12,12 \text{ \AA}$ <sup>20, 21, 24, 49, 62</sup>.

Existe na literatura técnica uma grande controvérsia entre diferentes autores com respeito ao composto  $B_4C$ . Isto se deve ao fato do carbeta de boro existir numa ampla faixa de solubilidade sólida, cuja estrutura cristalina permite não somente a permuta dos átomos de boro e carbono, mas também a acomodação de átomos extras em posições intersticiais.

BOUCHACOURT e THEVENOT<sup>12, 14</sup> estudaram as dimensões da célula unitária do carbeta de boro em uma faixa de solubilidade sólida variando entre 9 a 20 at% C. Segundo os autores, o estudo cristalográfico mostrou que os parâmetros da célula unitária diminuem regularmente com o aumento do teor de carbono.

Em seu trabalho ALLEN<sup>2</sup> verificou que os valores dos parâmetros da rede cristalina apresentavam flutuações de acordo com a variação da razão B/C. O resultado deste estudo

indicou que, para uma relação B/C igual a 4, os parâmetros eram  $a=5,61 \text{ \AA}$  e  $c=12,07 \text{ \AA}$ . Quando a relação B/C foi igual a 7, os parâmetros da célula unitária apresentaram os valores de  $a=5,67 \text{ \AA}$  e  $c=12,19 \text{ \AA}$ .

O diagrama de equilíbrio do sistema binário boro-carbono revela a existência da fase carbeta de boro com a composição variando entre 9 à 24,3 at% de carbono, conforme mostrado na figura 3. Existem na literatura diferentes versões do diagrama de equilíbrio do sistema boro-carbono<sup>8,13,14,15,16,17,18</sup>. Há, porém, uma boa concordância quanto à existência do carbeta de boro com grande desvio da relação B/C igual a 4.

De acordo com BOUCHACOURT e THEVENOT<sup>13,14</sup>, o carbeta de boro funde congruentemente próximo de 2450°C e forma um eutético com a grafita. É admitida a existência de uma transformação peritética entre o carbeta de boro e o boro elementar.

Segundo BEAUVY<sup>8</sup>, o carbeta 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 ou à 2400°C, com 26 at% C. O ponto peritético foi observado para compostos ricos em boro (*temperatura e composição peritética igual a 2075°C e 0,1 a 1 at% C*).

### II.5.3. CARBONO LIVRE

O carbono livre é uma impureza comumente presente no carbeta de boro comercial. Frequentemente, ele aparece como uma fase dispersa na matriz  $B_4C$ , como consequência do processo de fabricação.

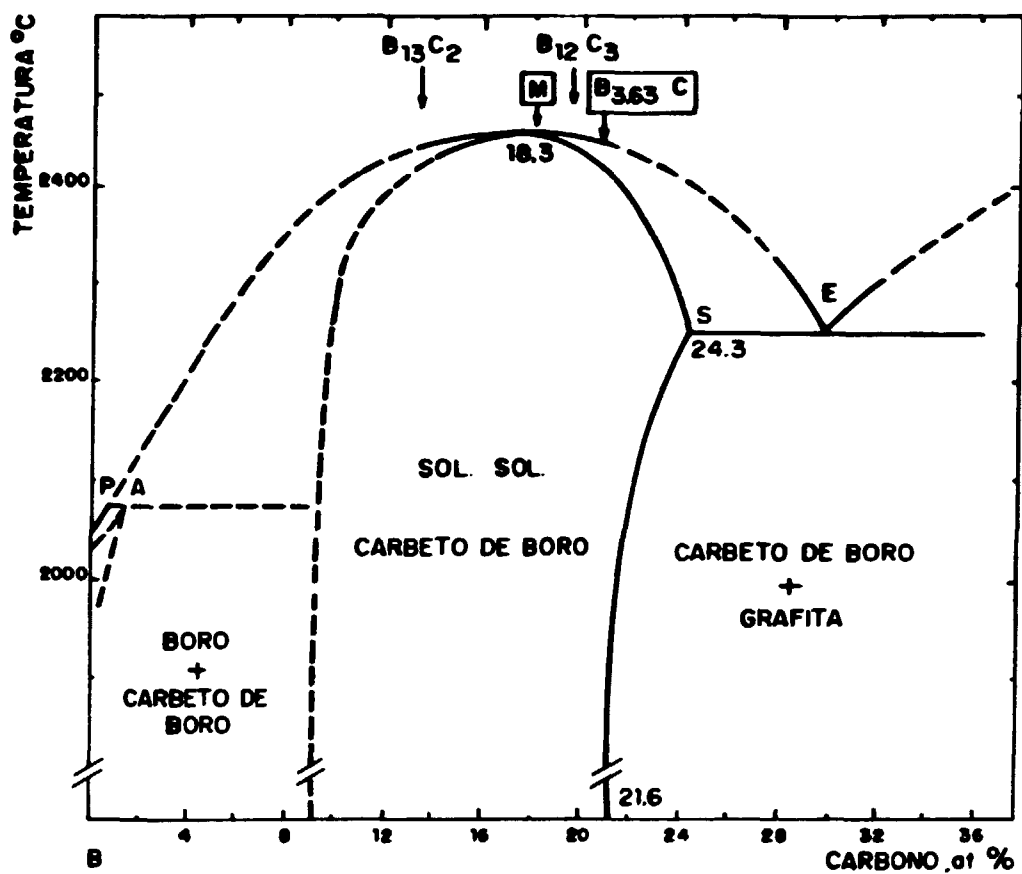


FIGURA 3 - Diagrama de equilíbrio do sistema boro - carbono <sup>4</sup>.

COPELAND e colaboradores<sup>21</sup> indicaram que o carbono livre, quando presente em grandes quantidades, pode atuar como uma descontinuidade na matriz e induzir a fratura do  $B_4C$ . ALLEN<sup>2</sup> comenta que as propriedades do carbeto de boro podem ser afetadas pela presença de carbono livre. BOUCHACOURT e THEVENOT<sup>12</sup> relatam que algumas propriedades físicas apresentadas pelo carbeto de boro estão fortemente ligadas ao conteúdo de carbono livre presente nesta fase e, por isso, a determinação da razão B/C torna-se um fator importante para o uso do  $B_4C$  em algumas aplicações. De acordo com BOUGOIN e colaboradores<sup>15</sup>, o carbono livre, além de modificar as propriedades físico-químicas do  $B_4C$  pode promover o ataque ao material metálico de revestimento nas aplicações nucleares.

Observa-se, na literatura, uma boa concordância quanto ao fato de que, altas concentrações de carbono livre no carbeto de boro, podem influenciar as propriedades física, química e mecânica deste composto. Entretanto, os limites de tolerância quanto ao teor de carbono livre não são bem estabelecidos, havendo pouca disponibilidade de dados na literatura. LIFSHITS e colaboradores<sup>19</sup> informam que o teor de carbono livre situa-se na faixa de 5-10%. GRAY<sup>22</sup> acredita que o  $B_4C$  formado pela maioria dos processos de obtenção usuais apresenta carbono não combinado entre 2-3%. CHAMPAGNE e ANGERS<sup>19</sup> indicam que grandes quantidades de carbono na microestrutura do carbeto podem influenciar fortemente as propriedades mecânicas, mas a influência de pequenas quantidades, entre 1 a 2% não é conhecida.

De uma maneira geral, há uma grande preocupação dos pesquisadores em relação a quantificação do teor de carbono livre presente no carbeto de boro. Por outro lado, sua determinação é bastante difícil, porque o carbono apresenta baixo número atômico e propriedades químicas similares às do carbeto de boro, o que torna as análises convencionais imprecisas e não reprodutíveis.

De acordo com BEAUVY e ANGERS<sup>9</sup>, um dos principais problemas relativos à determinação da estequiometria do carbeto de boro reside na dificuldade de se medir precisamente o teor de carbono livre neste composto. O carbono ligado estruturalmente ao carbeto de boro é obtido, geralmente, pela diferença entre os teores de carbono total e carbono livre. Segundo os autores, qualquer erro na determinação do teor de carbono livre resultará num erro da estequiometria do carbeto de boro.

A literatura cita diferentes métodos para a determinação do teor de carbono livre presente em amostras de  $B_4C$ <sup>9, 35, 41, 44, 48, 50, 59, 65</sup>.

Um método bastante utilizado para esta determinação baseia-se nas propriedades oxidantes da solução sulfocrômica (*mistura de ácido sulfúrico e dicromato de potássio*) em atacar preferencialmente o carbono livre<sup>35, 41, 44, 50</sup>. Em solução sulfocrômica, o carbono livre é determinado pela medida da quantidade de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) gerado, de acordo com a equação química:



KITAHARA e colaboradores<sup>41</sup> estudaram o comportamento da reação de oxidação do carbono livre em solução sulfocrômica para diferentes amostras de  $B_4C$ . O tempo de tratamento variou em até 120 minutos e a temperatura situou-se na faixa de 100° a 200°C. Os autores verificaram que, com um tempo de tratamento superior a 100 minutos, ocorreu um ligeiro ataque ao carbeto de boro, que foi proporcional ao tempo de tratamento. Em relação a temperatura, foi observado que o carbeto de boro começou a se decompor em temperaturas acima de 150°C, o que levou os autores a definirem a faixa de 100° a 115°C, para esta reação.

KOSOLAPOVA<sup>44</sup> também indicou a solução sulfocrômica como um eficiente agente oxidante para o carbono livre.

Entretanto, melhores resultados foram conseguidos pela mistura composta por ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido perclórico e dicromato de potássio na proporção de 10 ml : 10 ml : 5 ml : 20 mg, respectivamente.

Um outro método utilizado para a quantificação do carbono livre em amostras de  $B_4C$  foi desenvolvido por BEAUVY e ANGERS<sup>9</sup>. Este consiste em determinar a quantidade de uma fase cristalina presente em uma matriz cristalina, utilizando-se a técnica de difração de raios X. A determinação quantitativa de uma das fases é obtida pela razão de intensidades de duas linhas de difração correspondentes às duas fases consideradas. De acordo com os autores, esta técnica permite determinar o teor de carbono livre com maior precisão, sendo necessário que ele esteja completamente cristalizado como grafita, o que não é difícil, uma vez que a formação de carbeto de boro envolve altas temperaturas. Basicamente, o procedimento adotado consiste na adição de quantidades conhecidas de grafita em pó em uma determinada amostra de  $B_4C$ . As misturas resultantes são analisadas pela técnica de difração de raios X para estabelecer a relação de intensidades entre os picos selecionados da grafita e do carbeto de boro ( $I_C/I_{B_4C}$ ). BEAUVY e ANGERS verificaram que existe uma relação linear entre a quantidade da grafita adicionada e a relação de intensidades entre as linhas de difração selecionadas. A concentração de carbono livre é determinada por extrapolação dos pontos da curva obtida no ponto em que esta secciona o eixo da ordenada. Segundo os autores, este método é aplicável para amostras de carbeto de boro que contém até 4% de carbono livre, sendo o menor teor detectado igual a 0,1% em peso.

LIPP<sup>10</sup> observou que os métodos que utilizam soluções oxidantes para a quantificação do carbono livre não são adequados porque o carbeto de boro é também oxidado. Por outro lado, o autor sugere uma fórmula empírica, através da qual o teor de carbono livre em amostras de  $B_4C$  pode ser estimado:

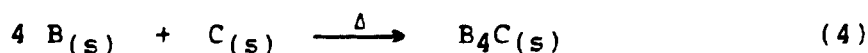
$$C_L = C_T - 0,28 B_T \quad (\%) \quad (3)$$

onde  $C_L$  representa o teor de carbono livre presente na amostra,  $C_T$  e  $B_T$  representam, respectivamente, o teor de carbono total e boro total, analisados quimicamente. Além deste, o autor propôs também um outro método de avaliação do teor de carbono livre baseado em um gráfico, designado nomograma, que é apresentado na figura 4. O nomograma consiste basicamente num gráfico triaxial, onde, através dos valores de boro e carbono total contidos no carbeta de boro, é possível, pela intersecção dos pontos, a determinação do teor de carbono livre na amostra. Segundo LIPP tanto a fórmula quanto o nomograma permitem somente uma avaliação do teor de carbono livre presente no  $B_4C$ , pois os métodos propostos são empíricos e conduzem a resultados próximos ao real.

#### II.5.4. PROCESSOS DE OBTENÇÃO

##### II.5.4.1. SÍNTESE A PARTIR DOS ELEMENTOS

A formação do carbeta de boro ( $B_4C$ ) pela síntese a partir dos elementos é conduzida por aquecimento da mistura de boro e carbono em temperaturas acima de  $1600^\circ C$ <sup>33, 35, 44, 55, 67</sup>. O processo é representado pela seguinte equação química:



De acordo com KOSOLAPOVA<sup>44</sup> este processo permite a obtenção de  $B_4C$  de alta pureza, embora a produção em maior escala não é economicamente viável pela baixa eficiência do processo.

LIFSHITS e colaboradores<sup>33</sup> estudaram a formação de carbeta de boro a partir da síntese dos elementos. Experimentos preliminares indicaram que o processo, quando realizado em baixa pressão, é adequado para a obtenção de  $B_4C$  puro com composição definida. Segundo os autores, a temperatura



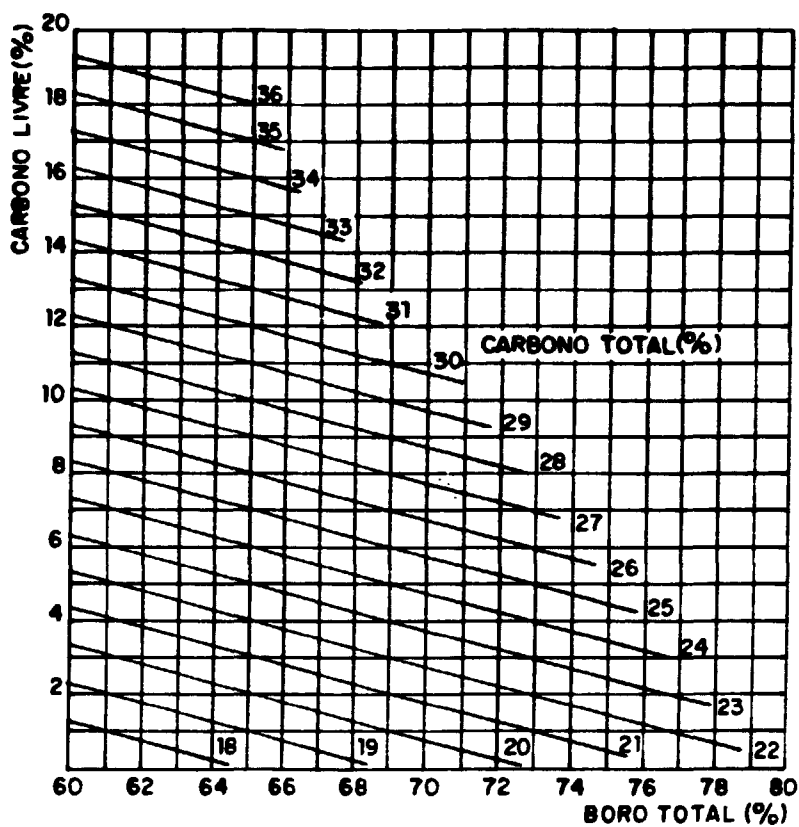
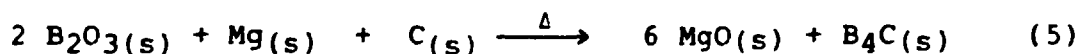


FIGURA 4 - Nomograma apresentado por LIPP <sup>11</sup> para determinação do teor de carbono livre em carbeto de boro.

ótima para a obtenção de  $B_4C$  estequiométrico situa-se na faixa de  $1900^\circ$  a  $2000^\circ C$ , com o aquecimento dos elementos boro e carbono realizado em baixa pressão por um período de aproximadamente 1 hora.

#### II.5.4.2. REDUÇÃO MAGNESIOTÉRMICA

O carbeto de boro pode ser preparado pela redução do óxido de boro por magnésio em presença de carbono, de acordo com a equação química:



A reação de redução magnesiotérmica é altamente exotérmica e o produto final obtido apresenta-se como uma mistura de duas fases sólidas, ou seja,  $B_4C$  e  $MgO$ . Após o tratamento térmico, a mistura obtida é submetida a uma lixívia ácida com o propósito de dissolver o  $MgO$  e recuperar o ' $B_4C$ ',  
27, 33, 44, 51.

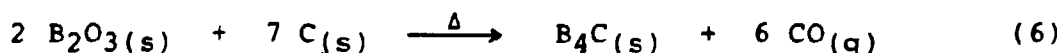
GRAY<sup>27</sup> utilizou uma mistura contendo óxido de boro, magnésio e carbono na proporção de 25:15:1, respectivamente, para o estudo da redução magnesiotérmica. Foi utilizado um forno tubular, que manteve a temperatura de reação em torno de  $1700^\circ C$ . O produto final foi lixiviado a quente com ácidos clorídrico e nítrico diluídos. Os resultados do estudo desenvolvido por GRAY indicaram que a granulometria final do pó de  $B_4C$  é determinada pela temperatura de reação, onde um aumento da temperatura conduz a um aumento do tamanho de partícula do pó formado. Na temperatura utilizada neste estudo, o tamanho de partícula do produto final situou-se na faixa de 0 a 5  $\mu m$ . Além disso, GRAY concluiu que é possível, por este processo, controlar a composição do  $B_4C$  formado pela variação da relação  $Mg/C$  na mistura inicial dos reagentes.

Segundo GLASSON e JONES<sup>33</sup>, a obtenção de B<sub>4</sub>C por redução magnesiotérmica em presença de carbono é termodinamicamente possível em temperaturas acima do ponto de ebulição do magnésio, ou seja, 1100°C. Os autores observaram que a redução magnesiotérmica é uma reação fortemente exotérmica e que, uma vez iniciada numa dada temperatura, é auto-sustentável, se houver um adequado contato entre os reagentes. GLASSON e JONES obtiveram B<sub>4</sub>C a partir da mistura dos reagentes com um excesso de magnésio. Foi utilizado um reator aberto, onde após o aquecimento, a reação se propagou, atingindo uma temperatura de 1600°C. Após a completa reação, o produto obtido foi lixiviado com solução de ácido sulfúrico diluído, lavado, filtrado e seco por 2 horas à 120°C.

KOSOLAPOVA<sup>34</sup> observou que o produto resultante da redução magnesiotérmica deve ser lavado com ácido clorídrico e o resíduo obtido aquecido em vácuo a 1800°C para remoção das impurezas voláteis. KOSOLAPOVA cita que, embora a rota de redução magnesiotérmica não seja utilizada em escala industrial, ela permite a obtenção de carbetos de boro com bom controle da composição química.

#### II.5.4.3. REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

A redução carbotérmica é um dos processos mais utilizados para a obtenção de carbetos de boro. A reação química é dada por:



ou seja, a mistura de óxido de boro e carbono, quando aquecida acima de 1500°C conduz a formação de somente uma fase sólida B<sub>4</sub>C<sup>35,36,37,38,39,40,41,42,43,44</sup>.

A formação de carbetos de boro por este processo apresenta, como desvantagens, a geração de monóxido de carbono

no e a alta perda por volatilização do boro, quando altas temperaturas são envolvidas. Estes problemas podem ser minimizados pela queima do gás formado e adequada formulação dos reagentes.

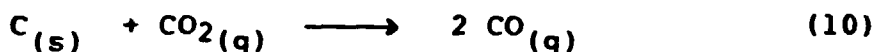
Dados da literatura<sup>33,34,35</sup> indicam que a formação de  $B_4C$  pelo processo de redução carbotérmica é possível termodinamicamente em temperaturas acima de  $1500^\circ C$ . Segundo GLASSON e JONES<sup>33</sup>, a variação da energia livre de formação de  $B_4C$  pela reação (6) com a temperatura pode ser representada pela relação:  $\Delta G = + 397.193 - 215,22 T$  (cal/mol), onde a temperatura para  $\Delta G = 0$  é igual a  $1572,52^\circ C$ .

De uma maneira geral, observa-se na literatura que a temperatura utilizada no processo de redução carbotérmica abrange uma faixa, onde o limite inferior é, aproximadamente,  $1570^\circ C$  e o limite superior determinado pelo ponto de fusão do  $B_4C$  (próximo a  $2450^\circ C$ ).

STRASSER e YARIO<sup>32</sup> estudaram a síntese do carbeto de boro por redução carbotérmica do  $B_2O_3$  nas temperaturas de  $2150^\circ C$  e  $2500^\circ C$ . Eles concluíram que o carbeto de boro formado a  $2150^\circ C$  é mais homogêneo e se apresenta com pequeno tamanho de partícula quando comparado com o pó obtido à  $2500^\circ C$ .

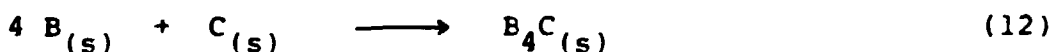
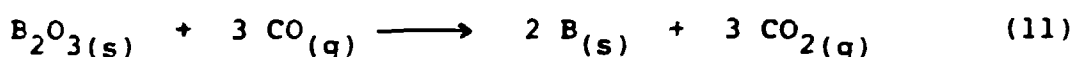
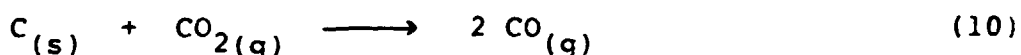
TUMANOV<sup>36</sup> estudou a formação do carbeto de boro por aquecimento indutivo, utilizando um gerador de alta frequência ( $2-17 MHz$ ) que permitiu atingir uma temperatura da ordem de  $2300^\circ C$ . Com este procedimento, foi obtido carbeto de boro com composição variando na faixa de  $B_{3,75}C$  a  $B_{4,78}C$ .

Geralmente, o processo de redução dos óxidos por carbono envolve a formação do monóxido de carbono ( $CO$ ) que será o agente redutor no processo. A interação entre o carbono e o oxigênio pode ser representada como uma combinação entre as seguintes reações<sup>37</sup>:



Estas reações, em equilíbrio, estabelecem para cada temperatura uma relação CO/CO<sub>2</sub>. Desta forma, em temperatura de 700°C e pressão de 1 atm a fase gasosa é composta por 60% de CO e 40% de CO<sub>2</sub>. O aumento da temperatura para 1000°C ( $p = 1 \text{ atm}$ ) faz com que a composição do gás seja praticamente formada por CO (99% CO + 1% CO<sub>2</sub>). Por outro lado, em temperaturas abaixo de 1000°C o monóxido de carbono é termodinamicamente instável e se decompõe em C e CO<sub>2</sub>'.

Conseqüentemente, a formação de carbeta de boro pelo processo de redução carbotérmica, representado pela reação (8), ocorre pela combinação da sequência de reações''''':



onde, inicialmente, ocorre a formação de CO pela interação do CO<sub>2</sub> com as partículas de grafita, de acordo com a reação (10). Isto permite a manutenção de uma quantidade de CO durante todo o tempo de reação que irá reduzir o óxido continuamente com a conseqüente formação de B<sub>4</sub>C'.

### 11.5.5. PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E NUCLEARES

O carbeto de boro apresenta interessantes propriedades que o tornam um importante material industrial, como pode ser observado na tabela VIII. Dentre estas, destacam-se a elevada dureza e o alto ponto de fusão.

O carbeto de boro apresenta a terceira maior dureza dentre os materiais conhecidos, sendo precedido apenas pelo nitreto de boro e pelo diamante<sup>3,4,6</sup>. Na escala modificada de MOHS, a dureza do carbeto de boro é igual a 12, do nitreto de boro igual a 14 e do diamante igual a 15<sup>6</sup>. A alta dureza e a grande resistência à abrasão permitem o uso do carbeto de boro em rebolos especiais e como material abrasivo em pó onde, em muitos casos, é empregado em substituição ao diamante. Uma aplicação restrita a área militar é o uso do carbeto de boro em coletes à prova de bala<sup>7,8</sup>.

O ponto de fusão do carbeto de boro é da ordem de 2450°C, o que permite a utilização deste composto em altas temperaturas. Entretanto, como este composto existe numa ampla faixa de solubilidade sólida, é indicado na literatura<sup>6,9,10,11</sup> que o ponto de fusão pode variar entre 2340° a 2480°C, dependendo da composição.

O carbeto de boro é um composto muito estável quimicamente. Não é dissolvido por ácidos minerais ou por soluções alcalinas de diferentes concentrações sendo, no entanto, dissolvido em álcalis fundidos<sup>4,10,11,12</sup>. Tem sido observado na literatura<sup>4</sup> que a alta resistência química apresentada pelo carbeto de boro é decorrência das fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono e boro.

O carbeto de boro é susceptível à oxidação em altas temperaturas, resultando na formação de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub><sup>4,10,11,12</sup>. LAVRENKO e colaboradores<sup>7</sup> estudaram o comportamento da reação de oxidação do carbeto de boro em temperaturas

TABELA VIII - PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS DO CARBETO DE BORO<sup>24,36,40,55,67</sup>

PROPRIEDADE	VALOR
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	2,51
Ponto de fusão, °C	2450
Ponto de ebulição, °C	> 3500
Entalpia de formação, Kcal/mol	- 13,8
Entropia (25 °C), cal/°C mol	6,5
Resistividade elétrica (25 °C), Ω cm	0,1 - 10
Dureza, escala MOHS	12
Microdureza VPN, Kg/mm <sup>2</sup>	5000
Resistência a compressão, MPa	2000 - 3000
Resistência a flexão, MPa	250 - 350

na faixa de 500° a 1200°C. Eles concluíram que a 600°C começa ocorrer uma inexpressiva oxidação do B<sub>4</sub>C; na faixa de 700° a 1000°C, a velocidade de oxidação aumenta rapidamente. Os autores observaram em todas as temperaturas estudadas, que a oxidação do B<sub>4</sub>C ocorre em um período de tempo definido e depois cessa. Eles explicaram que este comportamento é devido, provavelmente, a formação de um filme protetor de óxido de boro.

GOGOTSI e colaboradores<sup>34</sup>, estudando os mecanismos da oxidação do B<sub>4</sub>C até 1200°C, constataram que a reação é resultado de dois processos simultâneos, que englobam uma etapa de ganho de massa pelas amostras referente à oxidação do B<sub>4</sub>C e uma etapa de perda de massa pela vaporização do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores concluíram no seu trabalho que o carbetto de boro apresenta boa resistência à oxidação em temperatura na faixa de 600° a 1200°C, com a preservação das suas propriedades. Em altas temperaturas, a reação de oxidação é mais expressiva, reduzindo a resistência deste composto.

O carbetto de boro tem sido utilizado como insumo para a obtenção de boretos de metais de transição. Dentre estes, destacam-se o boreto de titânio (TiB<sub>2</sub>), o boreto de nióbio (NbB<sub>2</sub>), o boreto de zircônio (ZrB<sub>2</sub>) e o boreto de tântalo (TaB<sub>2</sub>)<sup>33, 48, 56, 67</sup>.

A obtenção dos boretos se dá pela reação entre o carbetto de boro com o óxido metálico em presença de carbono ou com o metal em presença de óxido de boro. Estas reações podem ser esquematicamente representadas por<sup>48, 56</sup>:



ou





Conforme já discutido no ítem 11.1.5., o carbeto de boro encontra uma grande aplicação na tecnologia nuclear, sendo igual à 600 barns a seção de choque de absorção de nêutrons apresentada por este composto<sup>4, 17, 30, 40, 54, 63, 64</sup>.

## **CAPÍTULO III**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **III.1. MATERIAIS**

##### **III.1.1. ÁCIDO BÓRICO**

Neste trabalho utilizou-se ácido bórico p.a. fornecido pela firma CACIEN. Este material foi caracterizado quimicamente por espectrografia, submetido a uma classificação granulométrica por peneiramento e os resultados são apresentados nas tabelas IX e X, respectivamente. A figura 5 apresenta um difratograma de raios X obtido a partir do ácido bórico recebido.

##### **III.1.2. CARBONO**

A grafita utilizada neste trabalho foi fornecida pela firma BABCOCK & WILCOX. Os resultados da análise espectrográfica, bem como os da análise granulométrica por peneiramento, são igualmente apresentados nas tabelas IX e X. O resultado da análise de difração de raios X a partir da grafita utilizada é apresentado na figura 6.

TABELA IX - RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS POR ESPECTROGRAFIA A PARTIR DO ÁCIDO BÓRICO E GRAFITA

ELEMENTO	MATERIAL	
	ÁCIDO BÓRICO	GRAFITA
SILÍCIO	46	35
MANGANÊS	< 2,5	10
MAGNÉSIO	10	< 10
FERRO	< 20	< 10
ALUMÍNIO	11	13
CÁLCIO	51	170
CHUMBO	< 20	-
BISMUTO	< 10	-
COBRE	< 1	-
SÓDIO	-	30
TITÂNIO	-	8
VANÁDIO	-	18

TABELA X - RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS POR PENEI-  
RAMENTO A PARTIR DO ÁCIDO BÓRICO E GRAFITA

MATÉRIA- -PRIMA	FRAÇÕES	FRAÇÃO ACUMULADA RETIDA (%)	DIÂMETRO MÉDIO ( $\mu\text{m}$ )
ÁCIDO BÓRICO	+ 150	49,3	> 105
	- 150 / + 200	79,6	89,5
	- 200 / + 270	94,7	63,5
	- 270 / + 325	99,0	48,5
	- 325 / + 400	100,0	40,5
GRAFITA	+ 200	6,9	> 74
	- 200 / + 270	16,4	63,5
	- 270 / + 325	72,3	48,5
	- 325 / + 400	89,6	40,5
	- 400	100,0	< 37

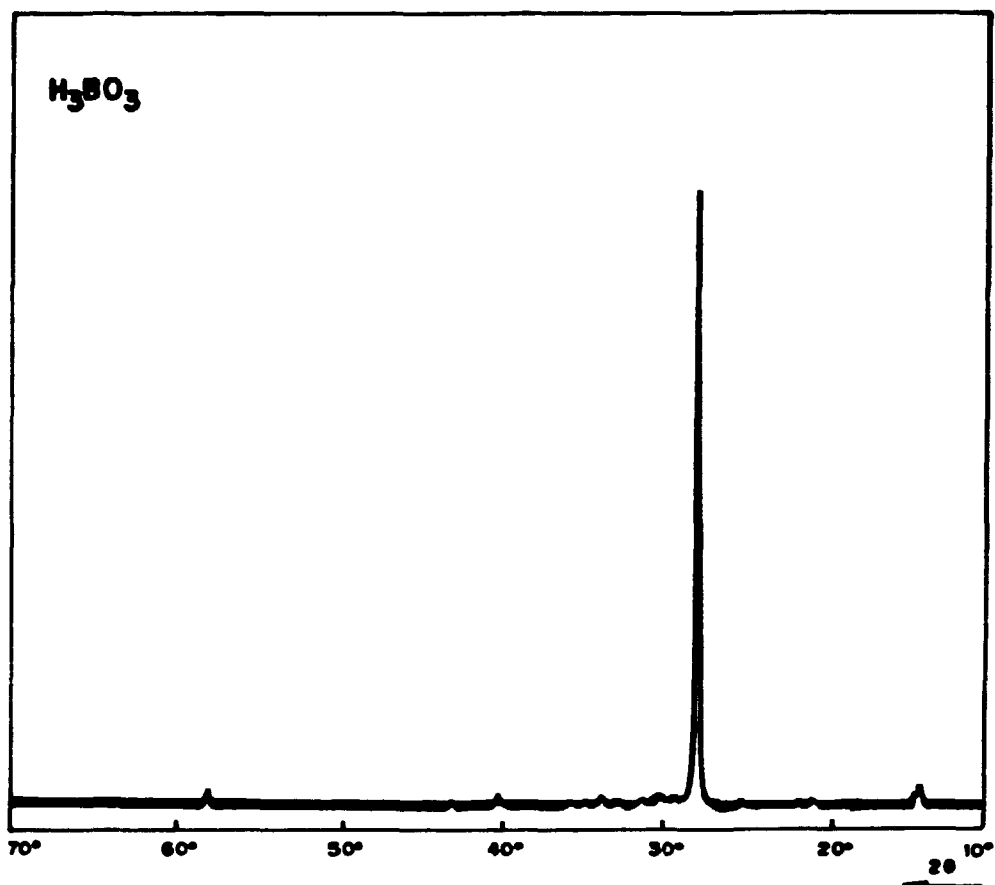


FIGURA 5 - Resultado da análise de difração de raios X a partir do ácido bórico.

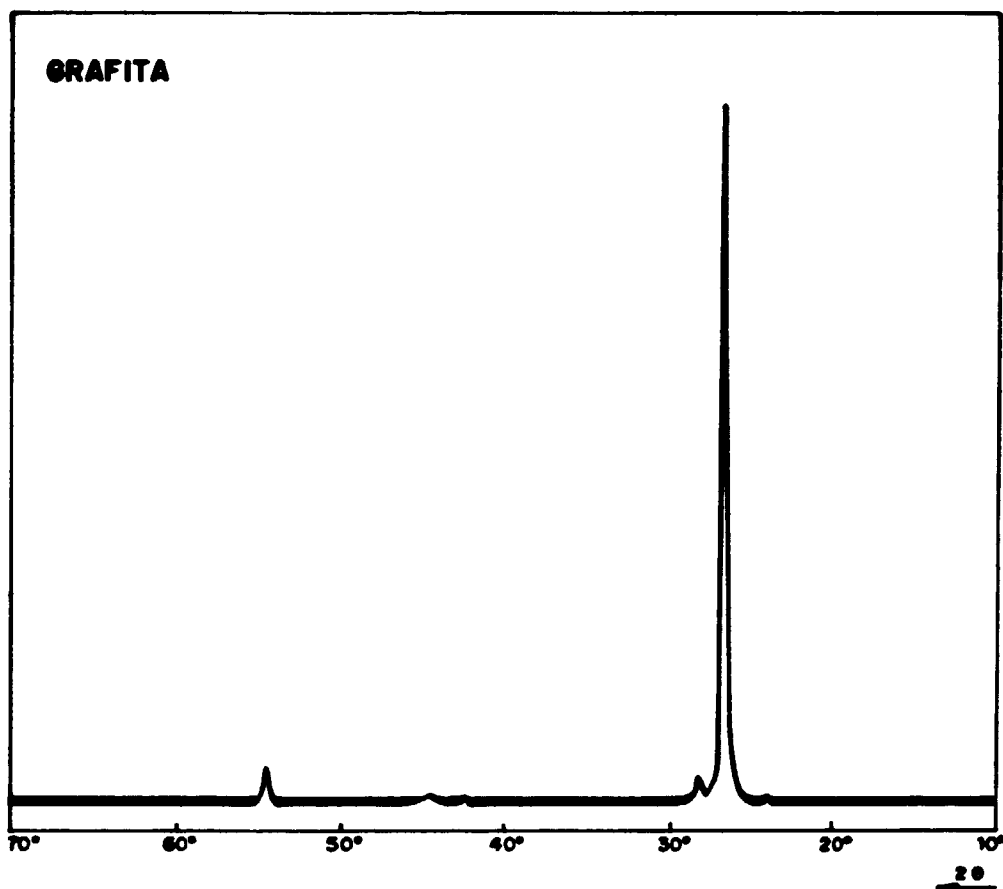


FIGURA 6 - Resultado da análise de difração de raios X a partir da grafita.

## III.2. MÉTODOS

### III.2.1. PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO BÓRICO

#### III.2.1.1. ESTUDO EM ATMOSFERA AMBIENTE

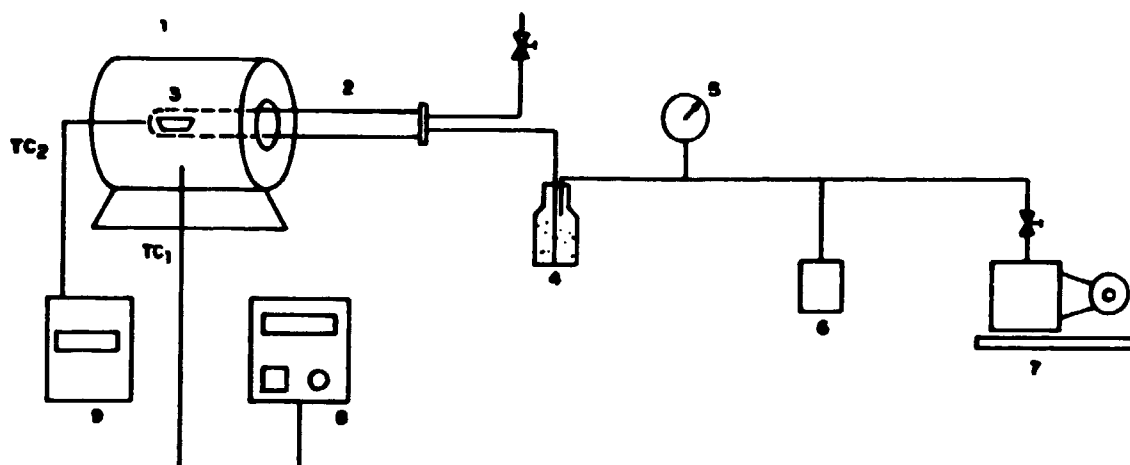
Este estudo consistiu em analisar o comportamento do ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) a partir de amostras com peso conhecido durante o aquecimento em forno resistivo tipo mufla. A temperatura para o estudo da desidratação foi variada de  $100^\circ C$  à  $600^\circ C$ .

As amostras de ácido bórico foram colocadas em cadinhos de porcelana e introduzidas no forno previamente aquecido na temperatura desejada. Em intervalos regulares de tempo determinou-se a perda de massa por uma balança analítica de alta precisão.

#### III.2.1.2. ESTUDO EM BAIXA PRESSÃO

O aquecimento do ácido bórico sob vácuo foi realizado em um forno resistivo tubular, no qual foi inserido um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades contendo amostra com cerca de 5,0 g de  $H_3BO_3$  em uma navícula de alumina. Foi acoplado ao tubo de quartzo uma bomba de vácuo mecânica com um sensor eletrônico (faixa de leitura de 1 a  $10^{-3}$  torr) que permitiu controlar a pressão na faixa de 1,333 a 13,33 Pa ( $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  torr). Entre o forno e a bomba de vácuo foi adaptado um sistema contendo peneira molecular ("molecular sieve") para retenção de vapor d'água proveniente da reação de desidratação.

A figura 7 apresenta um desenho esquemático do sistema utilizado para o estudo da desidratação à vácuo do ácido bórico.



1. Forno
  2. Tubo de quartzo
  3. Navícula de alumina
  4. Sistema para retenção de vapor d'água
  5. Manovacuômetro
  6. Indicador de vácuo tipo Pirani
  7. Bomba de vácuo mecânica tipo palheta
  8. Controlador de temperatura do forno
  9. Indicador de temperatura
- TC 1. Termopar de controle do forno tipo S
- TC 2. Termopar de medida tipo K

FIGURA 7 - Desenho esquemático do sistema utilizado para o estudo da desidratação do ácido bórico.



Os ensaios foram realizados à 200°, 250° e 300°C com tempo de residência variando em 15, 30, 60 e 90 minutos. A velocidade de aquecimento, até atingir a temperatura desejada, foi fixada em 2,5; 5; 10 e 20°C/min. O controle de temperatura foi efetuado por um controlador tipo liga-desliga ("on-off") com transdutor tipo S e indicador analógico de temperatura. Em conjunto com este sistema foi utilizado um outro indicador de temperatura tipo eletrônico digital com sensor tipo K (cromel-alumel).

A cristalização do óxido de boro obtido na reação de desidratação foi acompanhada por análise de difração de raios X bem como pela variação de massa.

### III.2.2. PROCESSO DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO ÓXIDO DE BORO

A figura 8 mostra o fluxograma esquemático da rota de redução carbotérmica do óxido de boro, adotada para o estudo da obtenção de B<sub>4</sub>C.

Os reagentes, óxido de boro e carbono, foram pesados em uma balança analítica de precisão e misturados em um almofariz de ágata. As amostras foram preparadas na forma de pó ou na forma de pastilhas. Estas foram compactadas em prensa hidráulica manual utilizando-se uma matriz de aço de duplo efeito de 11,0 mm de diâmetro com uma pressão de compactação variando entre 200 MPa e 520 MPa.

O aquecimento das amostras foi efetuado utilizando-se dois tipos de fornos:

a) forno de indução marca POLITRON, potência máxima de rádio frequência de 25 KW. Utilizou-se uma bobina indutora vertical com quatro (04) espiras de seção retangular de 1,5 x 0,4 cm e 8,0 cm de diâmetro interno, que permitiu um perfeito ajuste de impedâncias;

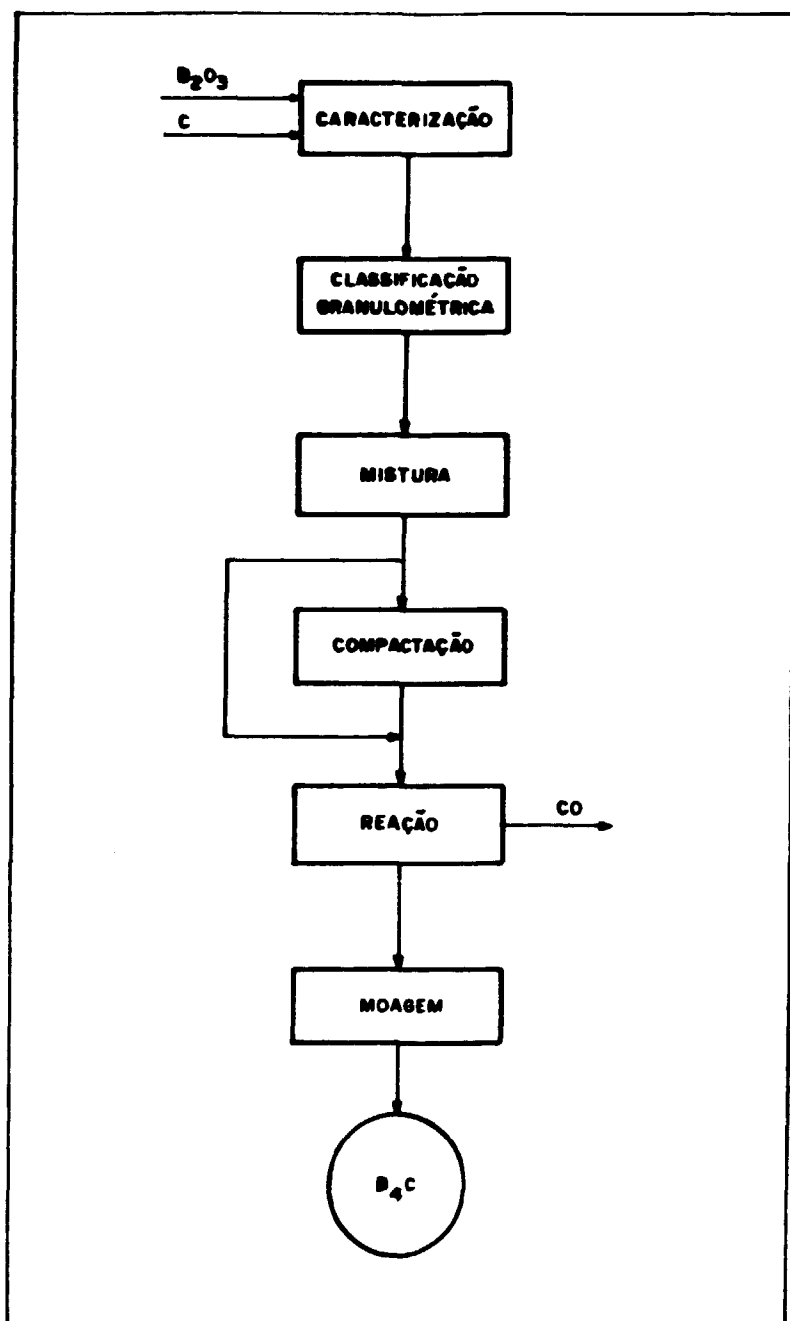


FIGURA 8 - Fluxograma esquemático do processo de redução carbotérmica do óxido de boro para obtenção de carbeto de boro.

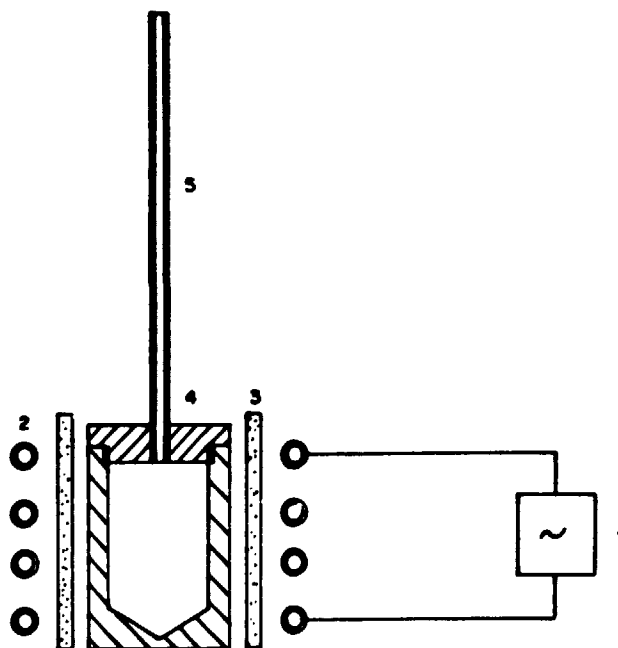
b) forno com resistência de grafita tubular de diâmetro interno de 3,5 cm e comprimento de 100 cm, fechado nas extremidades com flanges refrigeradas com água. Todos os ensaios foram realizados colocando-se as amostras na zona útil da câmara de grafita, de aproximadamente 20 cm, onde não se registrava gradiente de temperatura. O forno foi operado em atmosfera controlada utilizando-se os gases nitrogênio ou argônio para arraste dos produtos voláteis provenientes da reação.

A figura 9 apresenta um desenho esquemático do sistema utilizado para os ensaios em forno de indução. As amostras foram colocadas em um cadinho de grafita com tampa na qual foi introduzido um tubo de alumina que permitia a saída dos produtos gasosos resultantes da reação. O cadinho de grafita foi envolvido por um tubo de alumina de maior diâmetro que atuou como refletor de calor e este conjunto foi introduzido verticalmente na bobina indutora.

Devido à dificuldade de estabilizar a temperatura em um forno de indução, os ensaios foram realizados em uma temperatura próxima de 1700°C em tempos variados.

A temperatura foi controlada por um indicador eletrônico digital com termopar tipo S ( $Pt/Ft-10\% Rh$ ) localizado em dois pontos: um dentro do cadinho de grafita, bem próximo às amostras e outro situado entre o cadinho de grafita e o refletor de alumina. Houve necessidade de observar a temperatura em dois pontos, pois o termopar que ficava próximo às amostras sofria ataque dos vapores produzidos durante a reação. Com o termopar situado fora do cadinho e, conhecendo-se o gradiente de temperatura entre os dois termopares, foi possível controlar a temperatura com maior precisão.

Foram preparadas várias amostras para os ensaios em forno de indução cuja composição foi variada. Inicialmente, preparou-se uma série de amostras, onde a massa de óxido de boro e de carbono era igual a composição estequiométrica



1. Fonte de rádio frequência
2. Bobina indutora
3. Refletor de alumina
4. Cadinho de grafita
5. Tubo de alumina

FIGURA 9 - Desenho esquemático do sistema utilizado em forno de indução para o estudo da redução carbotérmica.

dada pela reação (C). Posteriormente, foram preparadas outras séries de amostras onde adicionou-se um excesso de óxido de boro relativo à composição estequiométrica. A composição das séries de amostras é apresentada na tabela XI. Após os ensaios de redução carbotérmica algumas amostras foram submetidas à uma lixiviação com solução sulfocrômica.

Para os ensaios realizados em forno de resistência de grafita utilizou-se amostras com composição variada, ou seja, com ou sem adição, em excesso, de óxido de boro em relação à composição estequiométrica (tabelas XII e XIII).

Para avaliar a influência da forma física das amostras na cinética de reação, estas foram ensaiadas nas formas de pó solto, pó compactado por vibração e pó compactado por prensagem (tabelas XII e XIII).

Os ensaios foram realizados à 1570°C e 1700°C, verificadas por pirômetro ótico. A velocidade de aquecimento foi da ordem de 20°C/min até atingir a temperatura desejada e o tempo de residência variou de 30 à 60 minutos.

Utilizou-se os gases nitrogênio (tabela XII) e argônio (tabela XIII) para controle da atmosfera do forno e arraste dos produtos voláteis.

### III.2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

#### III.2.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foi utilizado neste trabalho um difratômetro de marca RIGAKU DENKI, goniômetro modelo SG-8 com tubo de cobre e filtro de níquel.

No difratômetro de raios X quando um feixe mono

TABELA XI - COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE  
REDUÇÃO CARBOTÉRMICA EM FORNO DE INDUÇÃO

COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	SÉRIE	I - 0	I-40	I-75	I-100	I-125
	EXCESSO DE $B_2O_3$ EM RELAÇÃO A COMPOSIÇÃO ESTE- QUIOMÉTRICA (%)		0	40	75	100
MASSA DE $B_2O_3$ (g)		15,0	14,0	17,5	20,0	22,5
MASSA DE GRAFITA (g)		9,0	6,0	6,0	6,0	6,0
MASSA TOTAL (g)		24,0	20,0	23,5	26,0	28,5

TABELA XII - COMPOSIÇÃO E FORMA FÍSICA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA EM FORNO DE RESISTÊNCIA DE GRAFITA.

Série GN-1 a GN-8: 1570 °C

Série GN-9 a GN-16: 1700 °C

Atmosfera: nitrogênio

SÉRIE	MASSA INICIAL (g)	EXCESSO DE B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FORMA FÍSICA
GN - 1	1,4	0	PÓ
GN - 2	1,4	10	PÓ
GN - 3	1,4	50	PÓ
GN - 4	2,05	0	PASTILHA
GN - 5	2,04	10	PASTILHA
GN - 6	2,1	50	PASTILHA
GN - 7	1,4	0	PÓ COMPACTADO
GN - 8	1,7	0	PÓ COMPACTADO
GN - 9	1,4	0	PÓ
GN - 10	1,4	10	PÓ
GN - 11	1,4	50	PÓ
GN - 12	2,34	0	PASTILHA
GN - 13	2,1	10	PASTILHA
GN - 14	2,39	50	PASTILHA
GN - 15	1,4	0	PÓ COMPACTADO
GN - 16	1,7	0	PÓ COMPACTADO

TABELA XIII - COMPOSIÇÃO E FORMA FÍSICA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA EM FORNO DE RESISTÊNCIA DE GRAFITA.

Série GA-17 a GA-24: 1700°C

Atmosfera: argônio

SÉRIE	MASSA INICIAL (g)	EXCESSO DE B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FORMA FÍSICA
GA - 17	1,93	0	PASTILHA
GA - 18	2,92	40	PASTILHA
GA - 19	1,96	50	PASTILHA
GA - 20	3,40	75	PASTILHA
GA - 21	2,53	100	PASTILHA
GA - 22	2,50	125	PASTILHA
GA - 23	3,07	125	PASTILHA
GA - 24	3,02	150	PASTILHA



cromático desta radiação incide sobre uma amostra policristalina ele é espalhado pelos elétrons dos átomos da estrutura. Quando certas condições geométricas são satisfeitas forma-se um feixe difratado. Cada feixe difratado formará um ângulo  $\theta_{hkl}$  com a família de planos  $\{hkl\}$ , que será a solução da equação de BRAGG:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $n$  é um número inteiro''.

Para analisar uma mistura de duas fases,  $\alpha$  e  $\beta$ , por difração de raios X, é possível relacionar a intensidade do feixe difratado correspondente à uma das fases com a sua concentração. Esta relação geralmente é não linear porque a intensidade também depende do coeficiente de absorção, que por sua vez, depende da concentração. A intensidade  $I_\alpha$  pode ser escrita em função da concentração  $C_\alpha$  e do coeficiente de absorção total, segundo a equação:

$$I_\alpha = \frac{K_1 C_\alpha}{\mu_m}$$

onde  $K_1$  é uma constante,  $\mu_m$  é o coeficiente de absorção linear da mistura de fases e  $C_\alpha$  é a concentração da fase  $\alpha$ . O valor de  $K_1$  é desconhecido porque a intensidade do feixe incidente é desconhecida. Entretanto,  $K_1$  pode ser cancelado quando se mede a razão da intensidade da fase  $\alpha$  em relação a fase  $\beta$ ''.

A técnica de difração de raios X foi empregada para caracterizar e identificar todos os produtos envolvidos neste trabalho, bem como para determinar o teor de carbono livre presente numa mistura de fases com o carbeta de boro.

### III.2.3.2. CARBONO TOTAL

Utilizou-se um analisador de carbono e enxôfre, modelo CS-244, marca LABORATORY EQUIPMENT COMPANY (LECO) para a determinação do carbono total em amostras de B<sub>4</sub>C.

Este equipamento é constituído por duas unidades:

a) unidade de extração de gases que é composta por um forno de rádio-frequência com fluxo de oxigênio puro; e

b) unidade analítica, composta por filtros de purificação e separação dos gases CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> e de duas células de infravermelho.

A amostra é colocada em um cadinho de cerâmica contendo fluxo de tungstênio-estanho (*para acelerar a combustão do material*) e aquecida no forno de rádio-frequência na presença de atmosfera de oxigênio. O carbono contido na amostra é liberado na forma de uma mistura de gases CO/CO<sub>2</sub>, que passa por filtros que convertem todo o CO em CO<sub>2</sub>. A seguir, 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 uma atmosfera de CO<sub>2</sub>, obtendo-se, desta forma, resultados com alta precisão e com limite mínimo de detecção da ordem de 0,5 ppm.

### III.2.3.3. CARBONO LIVRE

O carbono livre apresenta-se, geralmente, como uma impureza no carbeto de boro. A sua determinação é importante para o controle de processo de fabricação de B<sub>4</sub>C, principalmente para algumas aplicações específicas.

Alguns métodos propostos na literatura, e que foram utilizados neste trabalho, serão descritos a seguir:

#### a) Lixívia Ácida

Este método é baseado na capacidade oxidante da solução sulfocrômica em atacar preferencialmente o carbono livre presente no  $B_4C^{33,34,35}$ .

No presente trabalho estudou-se o comportamento da lixiviação com solução sulfocrômica ( $40g K_2Cr_2O_7/900 ml H_2SO_4$ ) em amostras resultantes do tratamento carbotérmico da série I-75. Os reagentes utilizados foram de grau analítico.

A lixiviação foi conduzida adicionando-se em um becher 1 g de  $B_4C$  para 100 ml da solução sulfocrômica. Utilizou-se uma placa aquecedora com agitação magnética de modo a manter-se constante a temperatura a  $100^\circ C$  e a velocidade de rotação em 5 rpm. Os tempos de lixívia foram de 30, 60 e 120 minutos. O mesmo procedimento foi adotado para a lixiviação com solução sulfocrômica diluída em água. As soluções diluídas foram preparadas a partir da solução concentrada inicial, onde foram feitas diluições de 5, 20 e 50% em volume. O tempo de lixívia foi fixado em trinta (30) minutos. O material lixiviado foi filtrado à vácuo, lavado com a água destilada à quente e seco em estufa. O carbeto de boro resultante foi caracterizado por análise química, para a determinação do teor de carbono total e boro total, e por difração de raios X.

#### b) Método da Adição

Este método consiste na determinação da concentração de uma fase cristalina presente, em pequena quantidade em uma matriz cristalina, a partir da razão entre as intensidades de dois picos de um difratograma correspondentes às duas fases consideradas'.

Basicamente, foi adicionado carbono (*crystalino na forma de grafita*) em diferentes concentrações ao carbeto de boro. A mistura resultante foi analisada pela técnica de difração de raios X para determinar a razão de intensidades das linhas de difração selecionadas, ou seja, (002) e (003) da grafita e do carbeto de boro, respectivamente.

A partir das áreas dos picos selecionados é possível construir-se um gráfico que relaciona o teor de carbono adicionado em função da intensidade relativa das linhas de difração. Por apresentar uma relação linear pode-se determinar o teor de carbono livre presente em amostras de carbeto de boro.

#### c) Nomograma

O teor do carbono livre presente no carbeto de boro pode ser estimado por meio do nomograma apresentado na figura 4. O teor de carbono livre é determinado a partir dos teores conhecidos de boro total e carbono total contidos em amostras de  $B_4C$ .

#### III.2.3.4. **BORO TOTAL**

A determinação do teor de boro total presente em amostras de  $B_4C$  baseia-se na titulação do ácido bórico com solução padronizada de hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) em presença de manitol<sup>31</sup>.

Cerca de 0,12 g de  $B_4C$  foi misturado com 0,5 g de carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) em cadinho de platina, onde foi adicionado mais 0,5 g de  $Na_2CO_3$  para cobrir a mistura. O cadinho de platina tampado foi processado vagarosamente com aumento gradativo da temperatura até fusão completa. Após resfriamento, o cadinho foi colocado em um becher onde a amostra foi

dissolvida com 50 ml de água livre de CO<sub>2</sub>. A solução obtida, livre de ferro, foi acidulada com HCl 1:1, onde adicionou-se 4 gotas da solução 1% de p-nitrofenol. A solução foi neutralizada até o ponto de viragem do p-nitrofenol com solução padronizada de NaOH 0,2 N. Em seguida, adicionou-se 1 ml de fenolftaleína e 1 g de manitol e procedeu-se a titulação com solução padronizada de NaOH 0,2 N.

### III.2.3.5. ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

A análise espectrográfica semi-quantitativa baseia-se na comparação dos espectros de emissão das amostras analisadas com os espectros obtidos a partir de amostras de referência com composição conhecida. As amostras propriamente ditas e as amostras de referência foram preparadas e excitadas nas mesmas condições experimentais, conforme um procedimento estabelecido previamente.

Neste estudo foi utilizado um espectrógrafo de emissão de marca JARRELL - ASH para a análise espectrográfica semi-quantitativa das amostras provenientes dos ensaios carbotérmicos.

### III.2.3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização morfológica dos pós de B<sub>4</sub>C obtidos neste trabalho foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo STEREOSCAN S-4, marca CAMBRIDGE.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### IV.1. PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO ÁCIDO BÓRICO

##### IV.1.1. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PRESSÃO

Os resultados obtidos no estudo da desidratação em diferentes temperaturas e em atmosfera ambiente são mostrados na figura 10.

As curvas apresentadas nesta figura representam a perda de massa que ocorre durante a desidratação, numa dada temperatura, em função do tempo. A temperatura foi variada na faixa de 100° à 600°C. A linha tracejada representa a perda de massa teórica para a completa desidratação de acordo com a reação (1), não considerando perdas de outra natureza.

Na figura 10 pode-se observar que a desidratação à 100°, 150°, 200° e 250°C não foi completa, mesmo com um tempo de aquecimento muito grande. Os resultados obtidos na faixa de 300° à 350°C, indicam que um tempo de aproximadamente 60 minutos foi suficiente para a completa desidratação e formação de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se que estas curvas, após um certo tempo, coincidem com a linha tracejada indicando total decomposição do H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> em B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O. Acima de 350°C a reação de desidratação é muito rápida e, provavelmente, acompanhada por perdas por vaporização do H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, conduzindo à uma diminuição do rendimento da reação.

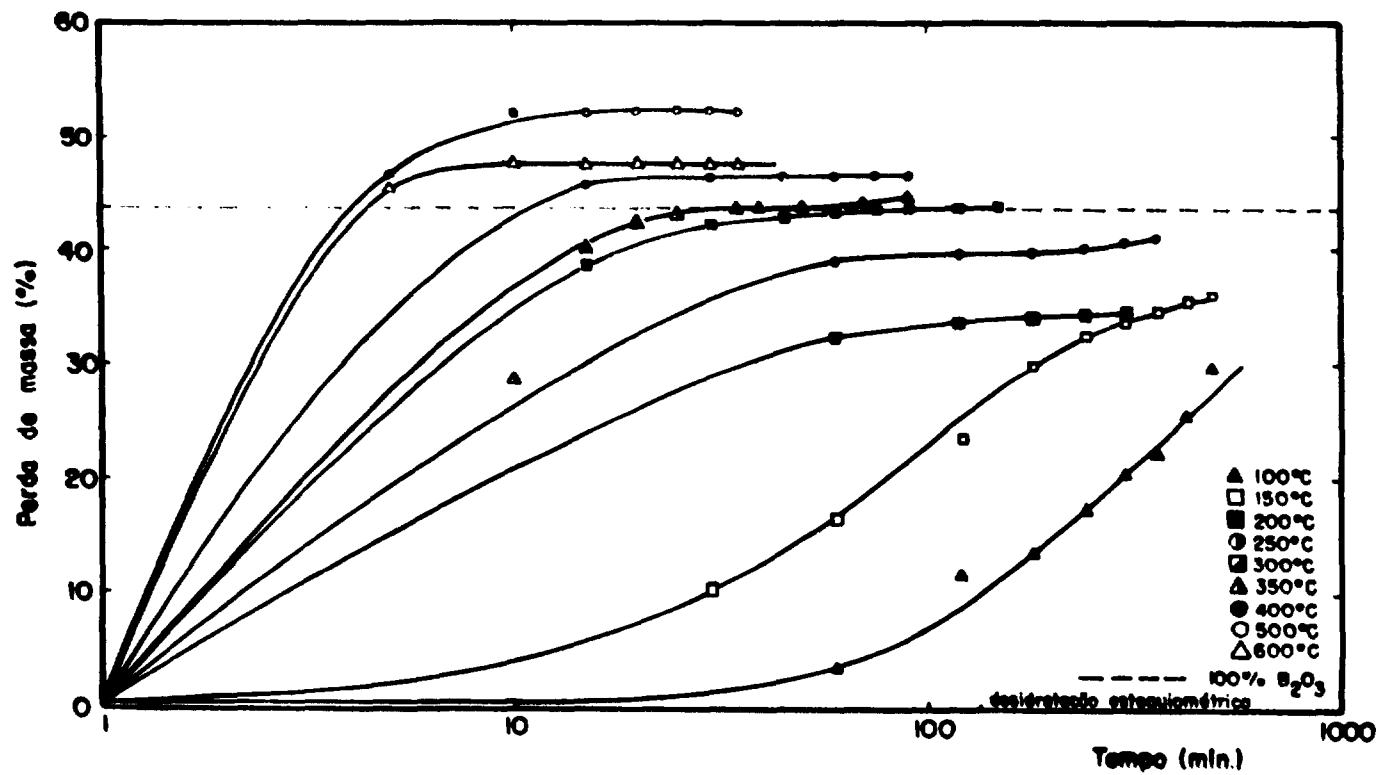


FIGURA 10 - Comportamento da reação de desidratação do ácido bórico em atmosfera ambiente.

O rendimento da reação de desidratação é mostrado na figura 11. Os resultados apresentados são referentes aos ensaios efetuados em temperaturas na faixa de 300° à 600°C. Observa-se que para as temperaturas de 400°, 500° e 600°C ocorreu um decréscimo do rendimento ocasionado pela vaporização do ácido bórico. O óxido de boro obtido por este processo apresentou-se na forma de placas transparentes e amorfas.

O estudo da desidratação do ácido bórico sob vácuo foi conduzido nas temperaturas de 200°, 250° e 300°C durante 15, 30, 60 e 90 minutos. As experiências foram realizadas em pressões na faixa de 1,333 a 13,33 Pa ( $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  torr). As amostras foram aquecidas a uma velocidade de aproximadamente 10°C/min.

Os resultados obtidos neste estudo estão na figura 12, onde as curvas apresentadas relacionam a perda de massa ocorrida na desidratação em função do tempo numa dada temperatura. A linha tracejada representa a formação de 100% de  $B_2O_3$ , de acordo com a reação (1). Pode-se observar, na figura 12, que a reação de formação de  $B_2O_3$  foi completa em todas as temperaturas estudadas. Os resultados indicaram ainda que a formação de  $B_2O_3$  foi possível utilizando-se um tempo médio de desidratação igual a 30 minutos para as temperaturas de 200°, 250° e 300°C.

Comparando-se estes resultados com os apresentados na figura 10 verifica-se que a desidratação do ácido bórico, quando efetuada em pressões menores que a atmosférica, permite a formação do óxido de boro em temperaturas mais baixas e com menores tempos de reação. Nestas condições ocorre a formação de  $B_2O_3$  com melhores características físicas, ou seja, na forma de pó com excelente escoabilidade. O rendimento da reação foi de aproximadamente 99,7%.

A tabela XIV apresenta os resultados da análise química por espectrografia a partir do  $B_2O_3$  obtido neste estudo.



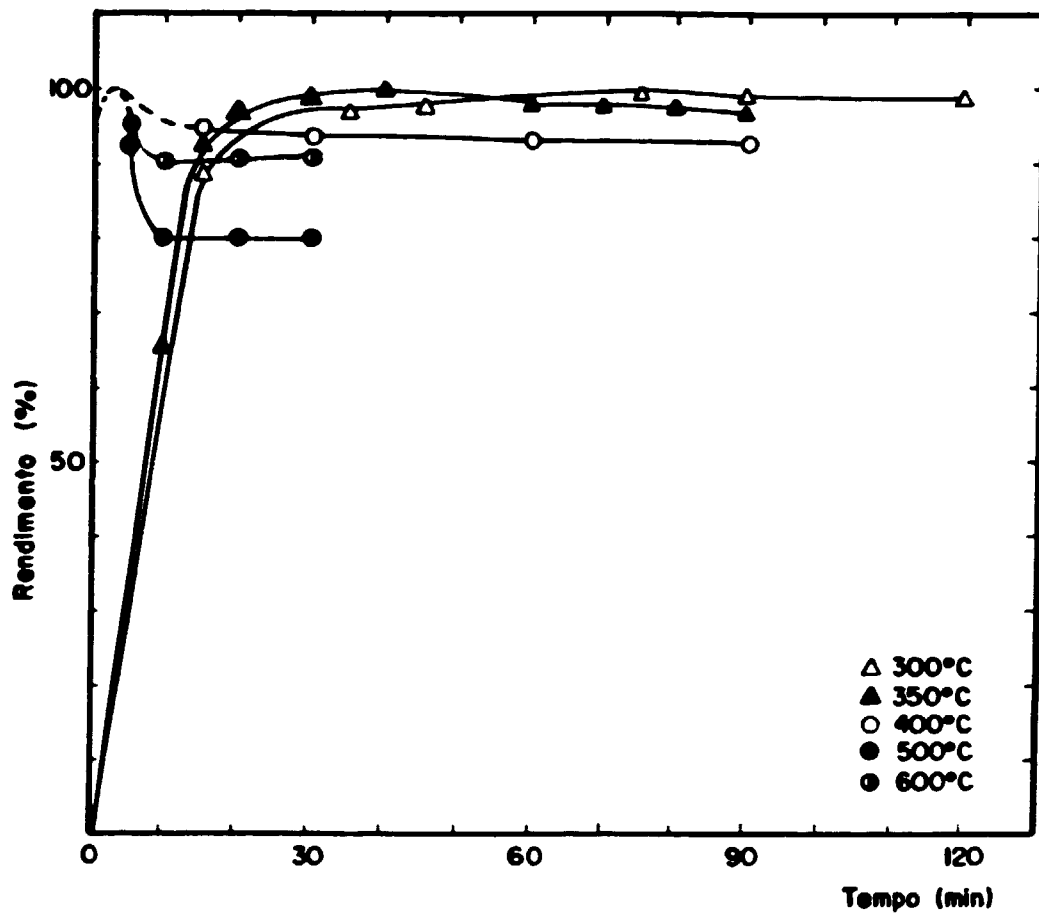


FIGURA 11 - Rendimento da reação de desidratação do ácido bórico em atmosfera ambiente.

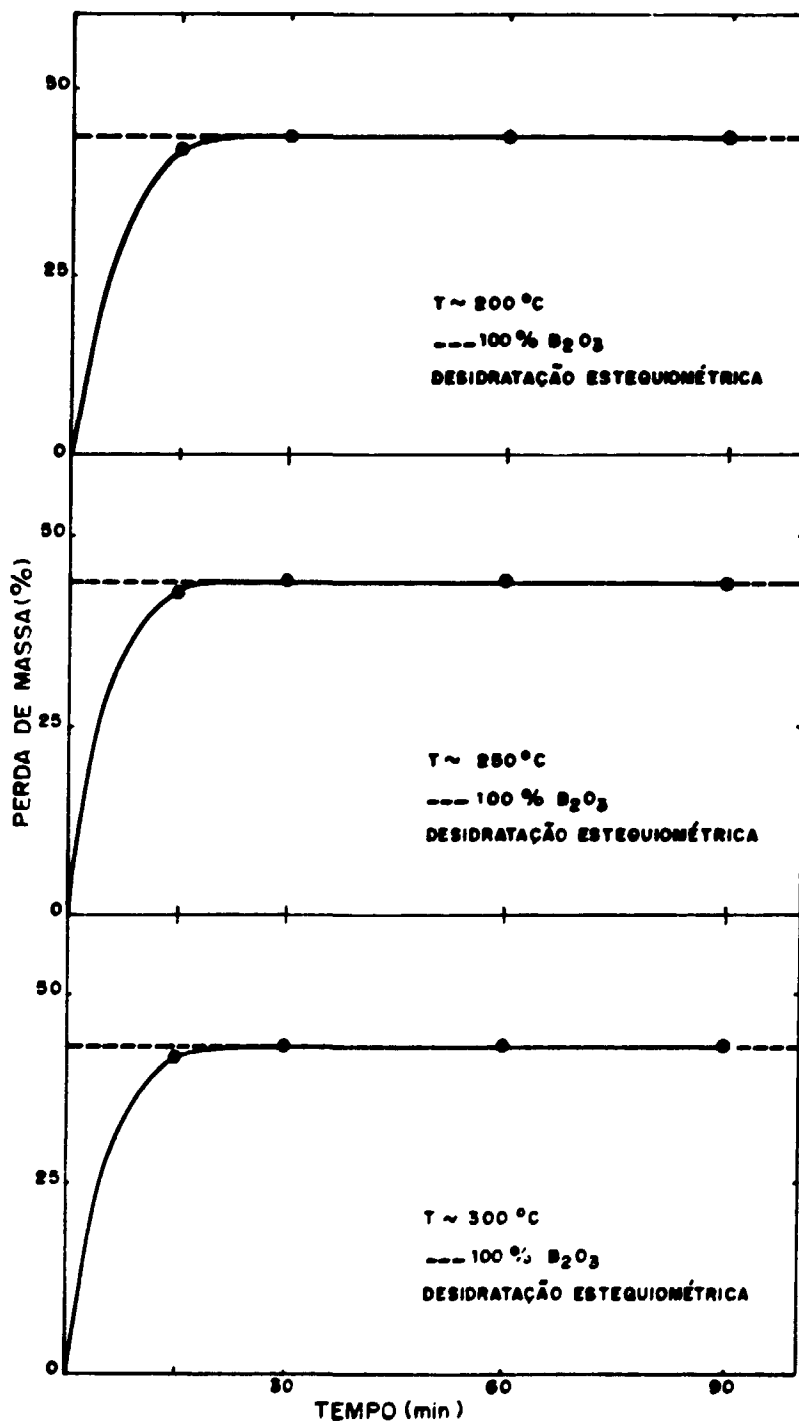


FIGURA 12 - Comportamento da reação de desidratação do ácido bórico em baixa pressão.

TABELA XIV - RESULTADOS DA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA A PARTIR DO ÓXIDO DE BORO

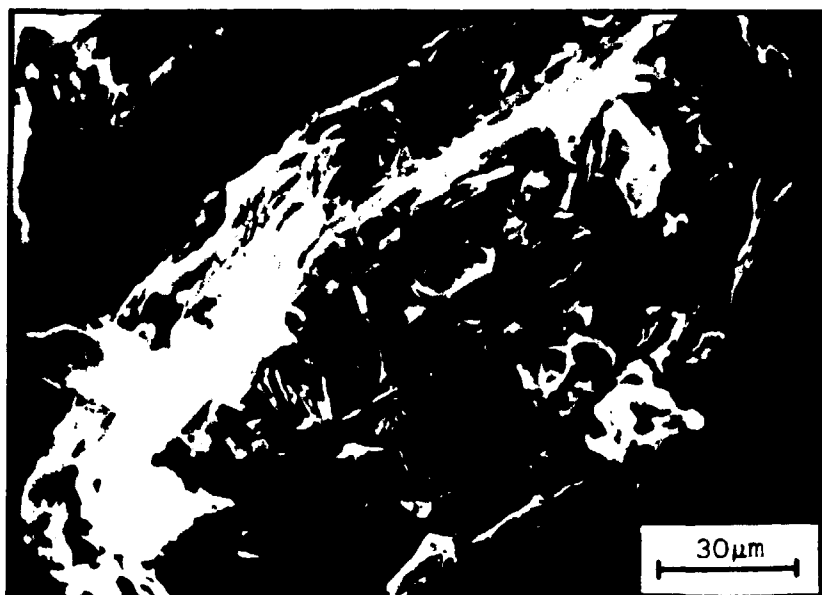
ELEMENTO	TEOR (ppm)
Silício	< 60
Manganês	< 15
Magnésio	< 15
Ferro	< 75
Alumínio	< 20
Cálcio	< 25
Chumbo	< 45
Estanho	< 10
Cromo	< 45
Níquel	< 45
Cobalto	< 45

Os resultados obtidos mostram que o comportamento da reação de desidratação e a qualidade do  $B_2O_3$  formado são fortemente influenciados pela pressão de trabalho. Quando a desidratação é realizada na pressão atmosférica, o produto final ( $B_2O_3$ ) se apresenta na forma de placas transparentes, totalmente amorfas. Nesta condição, o óxido de boro oferece grande resistência à moagem, dificultando o processo de obtenção de  $B_4C$ . Por outro lado, quando a desidratação é conduzida em baixas pressões ocorre uma mudança no mecanismo de retirada de água, sendo esta extraída preferencialmente pela superfície das partículas do ácido bórico. O óxido de boro é obtido na forma de pó com uma morfologia semelhante ao pó do ácido bórico, conforme mostrado nas micrografias apresentadas na figura 13.

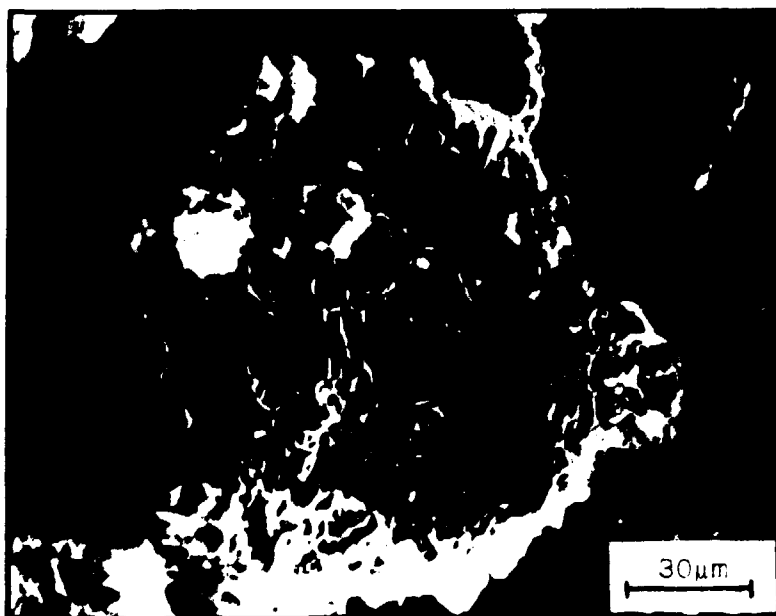
No trabalho apresentado por ARTSDALEN e ANDERSON<sup>6</sup> é especificado a faixa de pressão de 133 a 266 Pa (1-2 torr) para a completa desidratação do ácido bórico. O ácido bórico foi gradualmente aquecido por um período de 2 horas até atingir a temperatura de 270°C. Nestas condições, ele foi mantido por 6 horas.

SOMER e SOMER<sup>60</sup> descrevem a desidratação do  $H_3BO_3$  em vácuo com agitação contínua da amostra. Eles utilizaram pressões de 2667 Pa (20 torr), temperatura de 270°C e tempo de desidratação de aproximadamente 3 horas. Segundo os autores, a agitação proporcionou uma maior taxa de transferência de calor, uma distribuição uniforme de temperatura e também preveniu a formação da crosta que impede a difusão das moléculas de água para a superfície. O produto final obtido apresentou-se granuloso e altamente poroso.

No presente trabalho os resultados mostraram que, quando a reação de desidratação é efetuada em pressões menores que as citadas por ARTSDALEN<sup>6</sup> e SOMER<sup>60</sup>, é possível reduzir o tempo necessário para completar a reação para a mesma faixa de temperatura estudada.



( a )



( b )

FIGURA 13 - Micrografias obtidas por MEV a partir dos pós de: ( a ) ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) e ( b ) óxido de boro ( $B_2O_3$ ).

#### IV.1.2. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AQUECIMENTO

Para avaliar a influência da velocidade de aquecimento no comportamento da reação de desidratação do ácido bórico em vácuo foram realizados testes com diferentes velocidades de aquecimento, ou seja, 2,5; 5; 10 e 20 °C/min. Os resultados deste estudo indicaram que, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, obteve-se o melhor rendimento, em termos de  $B_2O_3$  produzido, com pouca formação de resíduo de  $H_3BO_3$  condensado na parte fria do tubo de quartzo. Acima de 10 °C/min observou-se maiores perdas por vaporização do ácido bórico e abaixo de 10 °C/min o processo de desidratação tornou-se muito lento, apesar de apresentar bom rendimento.

#### IV.1.3. INFLUÊNCIA DA UMIDADE DO AR

Neste estudo procurou-se verificar a influência da umidade do ar atmosférico nas amostras de  $B_2O_3$  resultantes da desidratação em vácuo do  $H_3BO_3$ . Amostras de  $B_2O_3$  na forma de pó foram expostas ao ar com controle da umidade relativa. As modificações ocorridas no peso e na estrutura cristalina foram acompanhadas por análises de difração de raios X e por medidas de variação de massa.

O óxido de boro obtido na reação de desidratação sob vácuo se apresenta como uma fase amorfa. À medida que este composto é exposto ao ar ocorrem modificações na estrutura do óxido de boro que favorecem à sua cristalização.

Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na figura 14, onde é possível observar as modificações que ocorreram com o pó de  $B_2O_3$  em função do tempo de interação com o ar (umidade relativa média igual à 68%). Nos difratogramas apresentados observa-se que a cristalização do óxido

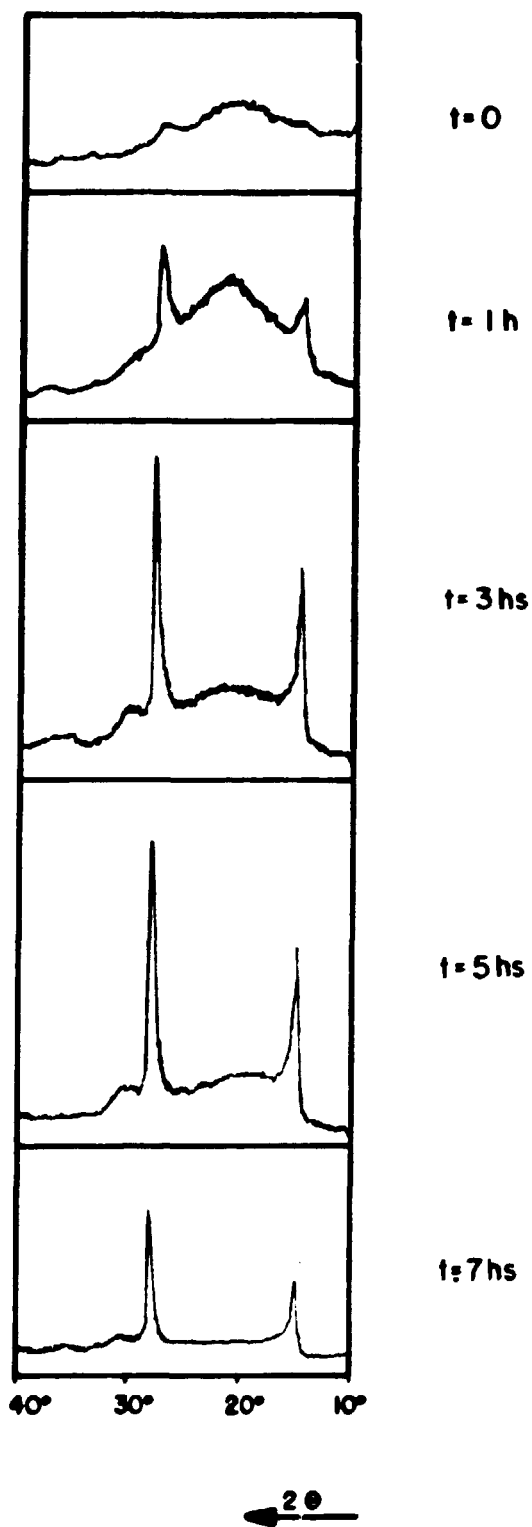


FIGURA 14 - Transformações ocorridas no pó de  $B_2O_3$  em função do tempo de interação com o meio ambiente. Umidade relativa do ar  $\sim 65\%$ .

de boro ocorre gradativamente. Após 1 hora de exposição ao ar já é possível observar no difratograma a existência dos dois picos característicos do  $B_2O_3$  cristalino, indicando a evolução do processo de cristalização. Para maiores tempos, os picos de difração tornam-se mais nítidos simultaneamente com uma diminuição da intensidade da linha de fundo ("*background*"), tornando-a mais plana. Após 7 horas, o óxido de boro já está, praticamente, todo cristalino. Paralelamente, foram registradas as variações de peso das amostras expostas ao ar e os resultados são apresentados na figura 15. Observa-se que o ganho de massa das amostras de óxido de boro é mais acentuado nas primeiras 15 horas com tendência à uma estabilização.

Os resultados apresentados indicam claramente que o processo de cristalização do óxido de boro ocorre em presença de água, necessitando de uma certa quantidade, da ordem de 1,8% da massa total, para a completa cristalização.

## IV.2. PROCESSO DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO ÓXIDO DE BORO

### IV.2.1. ESTUDO EM FORNO DE INDUÇÃO

Inicialmente foram preparadas algumas amostras para avaliar o comportamento da reação de redução carbotérmica em diferentes temperaturas e tempos de residência. Os resultados deste estudo preliminar são apresentados na tabela XV. Todas as amostras foram preparadas com a composição estequiométrica de acordo com a equação (6). No experimento número 1 observa-se que a  $1400^\circ\text{C}$ , apesar do longo tempo de residência, não foi possível obter-se carbetto de boro, confirmando assim os dados de literatura<sup>3, 4, 5</sup>. Nos demais experimentos, onde a temperatura de reação foi acima de  $1500^\circ\text{C}$ , obteve-se carbetto de boro em um tempo muito curto, o que dificultou a sua medida. Desta forma, não foi possível realizar um estudo detalha



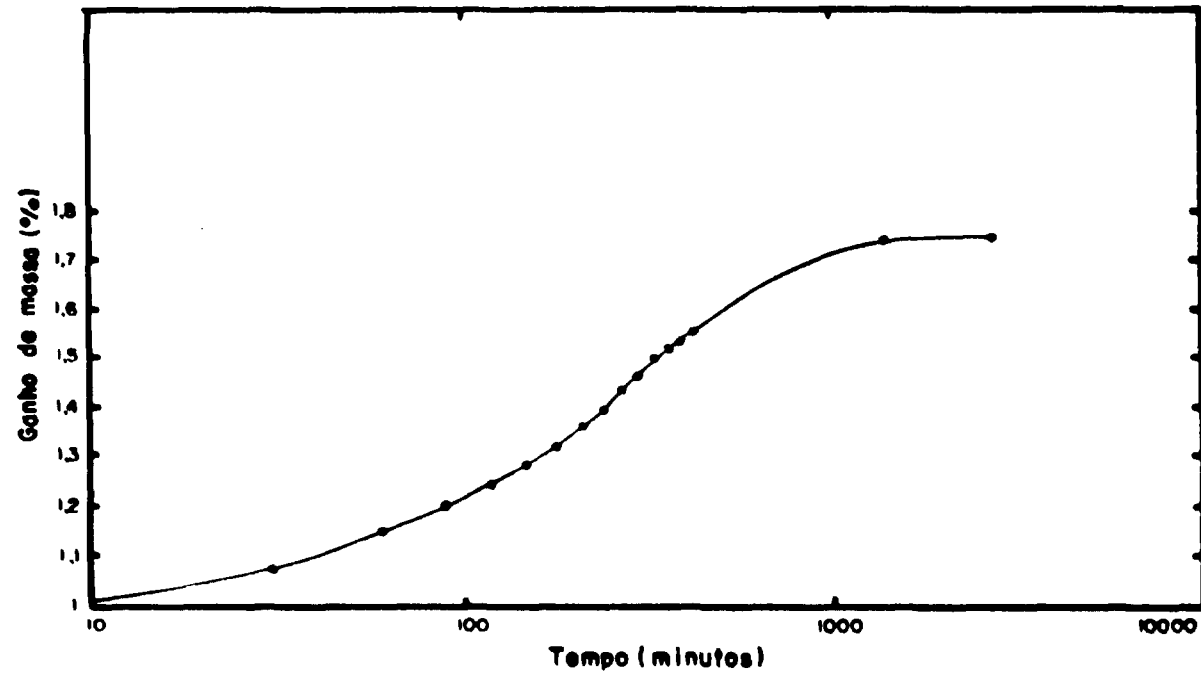


FIGURA 15 - Ganho de massa em função do tempo de interação do  $B_2O_3$  com o meio ambiente. Umidade relativa do ar  $\sim 65\%$ .

TABELA XV - TEMPERATURA DE REAÇÃO E TEMPO DE RESIDÊNCIA EM EXPERIMENTOS PRELIMINARES PARA A OBTENÇÃO DE CARBETO DE BORO

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA DE REAÇÃO ( °C)	TEMPO DE RESIDÊNCIA (min.)	PRODUTOS OBTIDOS
1	~ 1400	60	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C
2	~ 1600	15	B.C + C
3	~ 1570	30	B.C + C
4	~ 1700	60	B.C + C
5	~ 1700	15	B.C + C

do da cinética de reação, já que a mesma se completa em alguns minutos nas temperaturas acima de 1500°C.

Neste estudo preliminar observou-se também que o carbeta de boro formado a partir de amostras com composição estequiométrica apresentaram um alto teor de carbono livre. Neste sentido, os estudos de obtenção de  $B_4C$  foram conduzidos procurando-se reduzir a porcentagem de carbono livre. Sabe-se da literatura<sup>2,3,4</sup> que a perda de boro ocorre por volatilização do óxido de boro em altas temperaturas. É citado ainda, na literatura<sup>2,3,4</sup>, que o teor de carbono livre no carbeta de boro é diminuído com a adição de boro numa relação B/C superior à 4.

Neste trabalho, a porcentagem de óxido de boro adicionado as amostras variou desde a composição estequiométrica (0% de excesso) até 125% em peso de  $B_2O_3$  em excesso (tabela XI). Estas amostras foram aquecidas à 1700°C em forno de indução em atmosfera ambiente e os resultados obtidos são apresentados na tabela XVI. A primeira coluna identifica as séries de amostras utilizadas, designadas por I, com a porcentagem de óxido de boro adicionado em excesso. Assim, a série designada por I-75, contém 75% em peso de óxido de boro em excesso relativo a composição estequiométrica.

Após o aquecimento a 1700°C as amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X. Identificou-se o composto  $B_4C$  contendo carbono livre em diferentes teores em todas as amostras tratadas. As figuras de 16 a 18 apresentam os difratogramas de algumas amostras representativas das séries estudadas, onde observam-se os picos característicos do composto  $B_4C$  e aquele correspondente ao carbono livre na forma de grafita. Pode-se verificar que a medida que aumenta, na composição inicial, a porcentagem de óxido de boro diminui a intensidade do pico de grafita em relação aos picos do composto  $B_4C$ . Isto representa uma diminuição do teor de carbono livre contido no  $B_4C$  formado na redução carbotérmica.

TABELA XVI - RESULTADOS DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO ÓXIDO DE BORO REALIZADA EM FORNO DE INDUÇÃO

SÉRIE	MASSA INICIAL B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C (g)	MASSA DO PRODUTO FINAL (g)	MASSA TEÓRICA B <sub>2</sub> C (g)	CARBONO TOTAL (%)	BORO TOTAL (%)	MASSA ESTIMADA B <sub>2</sub> C (g)	RENDIMENTO (%)
I - 0	24,0	7,5	6,0	62,12	34,15	5,3	88,3
I - 40	20,0	5,2	4,0	46,26	45,86	4,2	84,0
I - 75	23,5	4,0	4,0	29,18	71,66	3,7	62,9
I - 100	26,0	4,0	4,0	26,47	70,68	3,8	58,5
I - 125	28,5	4,0	4,0	22,44	77,23	4,0	56,3

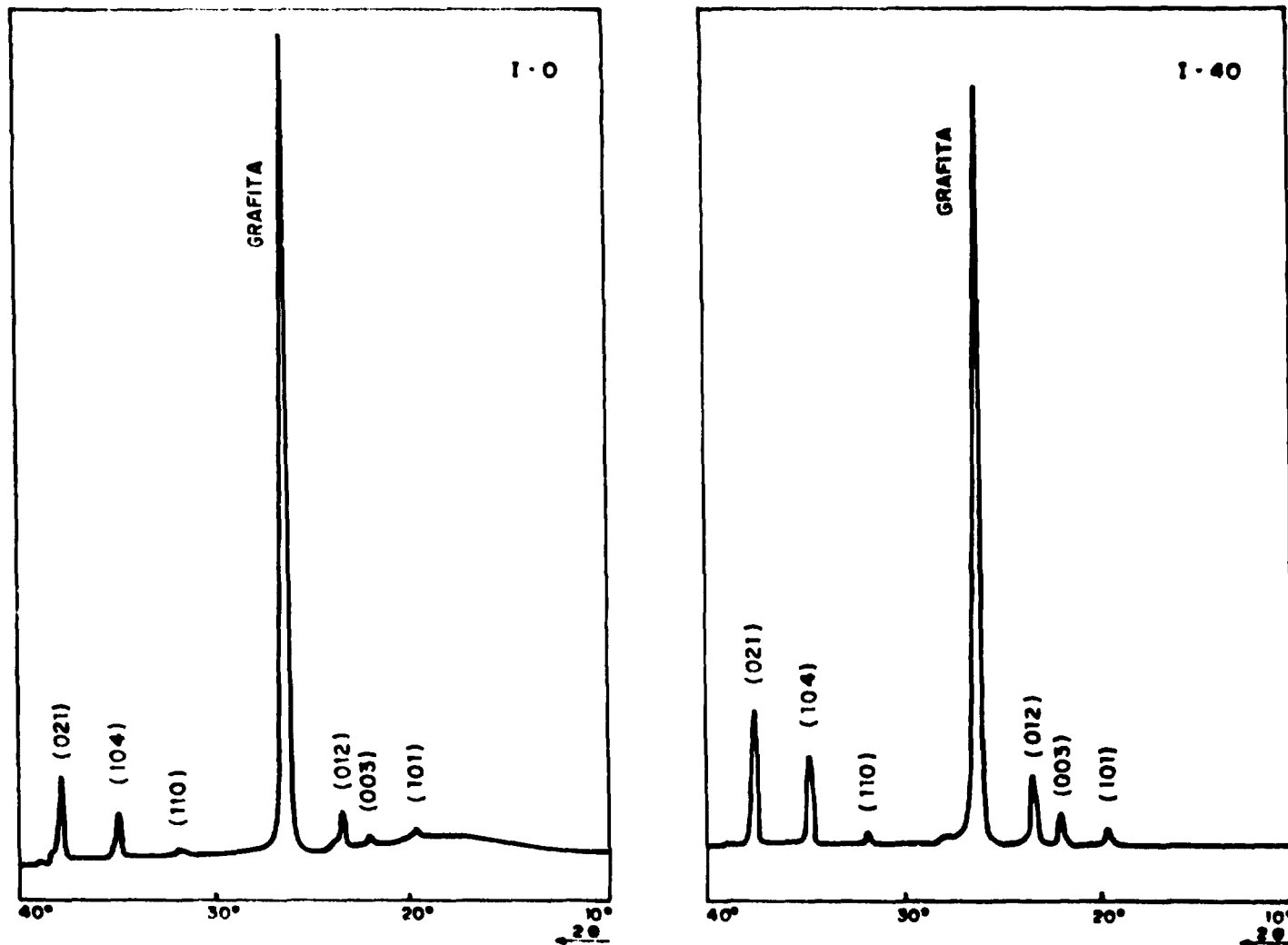


FIGURA 16 - Difratoqramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de indução. Amostras das séries I-0 e I-40.

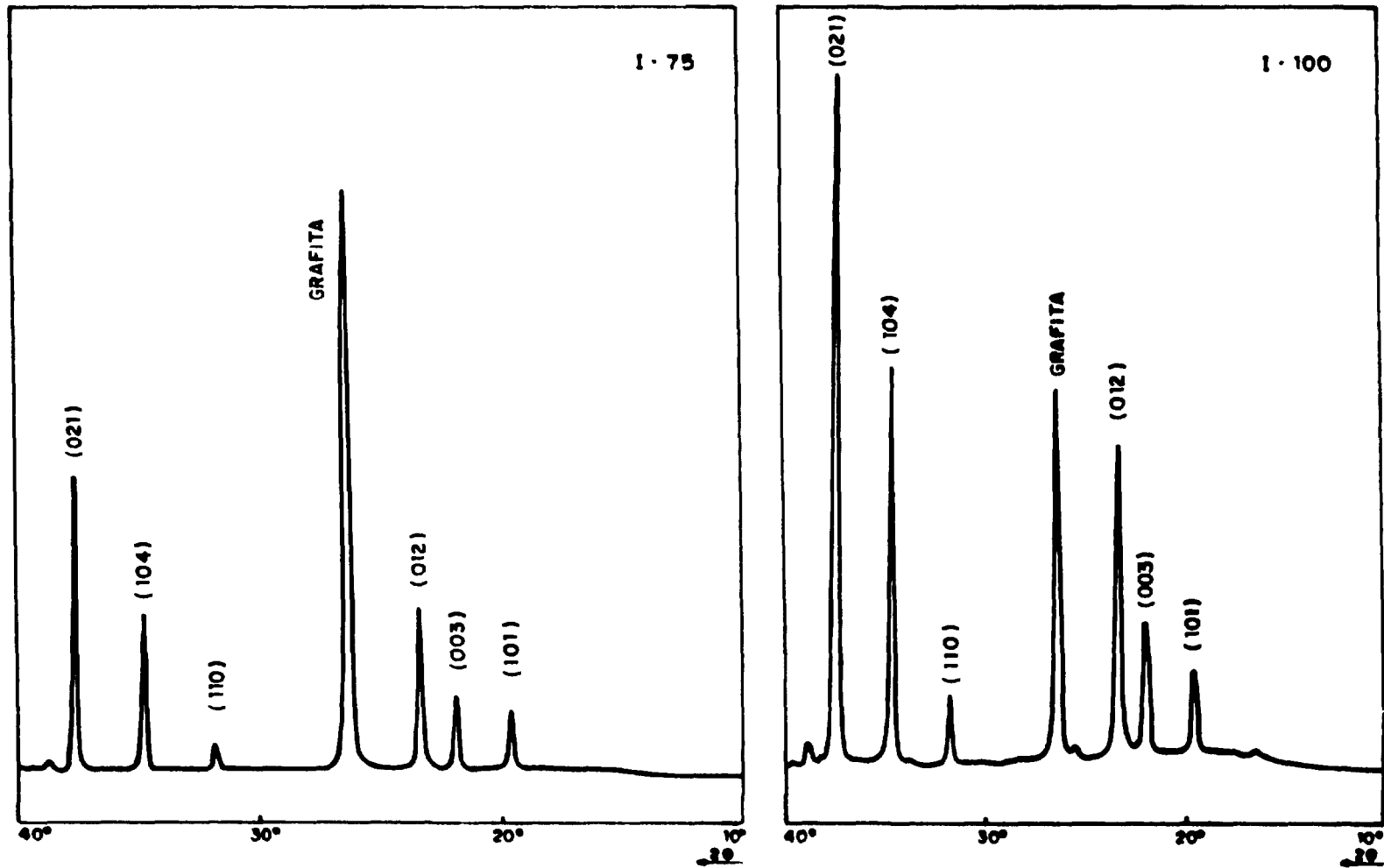


FIGURA 17 - Difractogramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de indução. Amostras das séries I-75 e I-100.

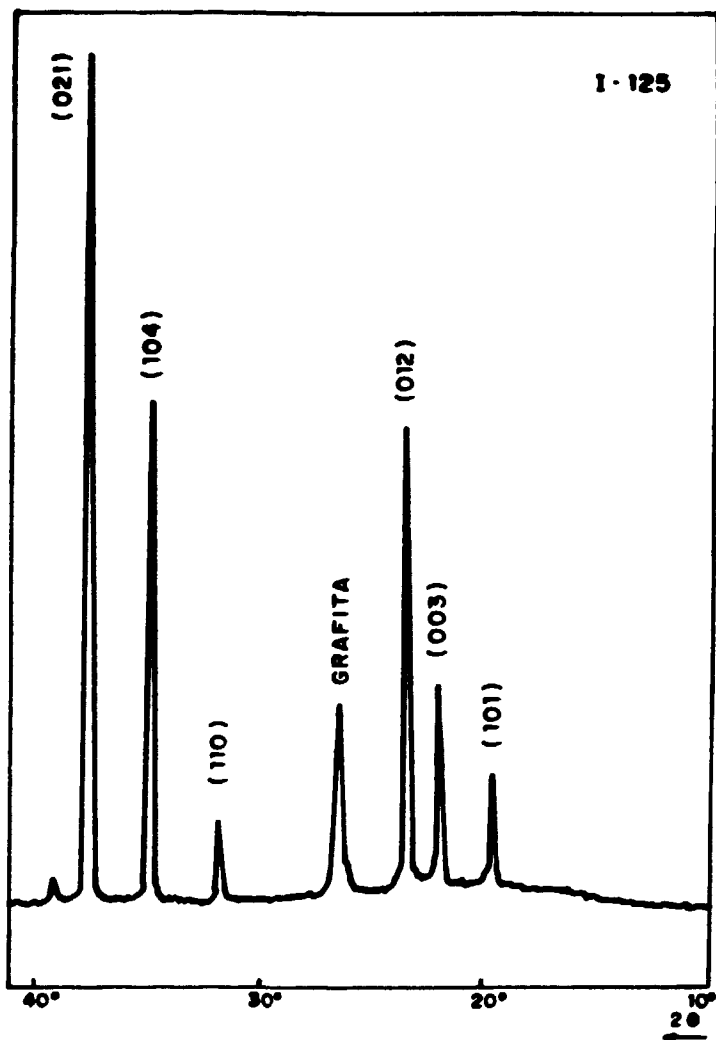


FIGURA 18 - Difratoograma a partir do pó de carbeto de boro obtido por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de indução. Amostra da série I - 125.

Determinou-se a variação de massa das amostras por pesagem antes e após o tratamento carbotérmico e os resultados são apresentados na tabela XVI, na coluna massa do produto final. O valor teórico da massa do carbeto de boro foi calculado a partir da composição inicial das amostras e da relação de massa definida na equação (6).

Os teores de carbono e boro total ( $C_T$  e  $B_T$ ) foram determinados a partir das amostras após ensaios no forno de indução, utilizando-se a metodologia descrita no item III.2.3. Os resultados obtidos são apresentados na tabela XVI. Considerando-se que a composição química do composto  $B_4C$  estequiométrico é 78,27% em peso de boro e 21,73% em peso de carbono, pode-se verificar que os valores obtidos na série I-125 (77,23% em peso de boro e 22,44% em peso de carbono) são bastante próximos. Por outro lado, a medida que diminui a porcentagem de óxido de boro em excesso, ocorre um expressivo aumento do teor de carbono total com a consequente diminuição do boro total.

À partir da composição inicial e dos resultados obtidos de carbono e boro total foi possível estimar a massa de  $B_4C$ , presente nas amostras de cada série estudada, bem como o rendimento global da reação. Estes dados também são mostrados na tabela XVI.

A diferença observada entre a massa estimada de  $B_4C$  e a massa do produto final é atribuída a presença de carbono livre na forma de inclusões na matriz  $B_4C$ . Pode-se observar que o aumento do teor de  $B_2O_3$  em excesso proporciona a obtenção de  $B_4C$  com menor teor de carbono livre, ou seja, de melhor qualidade. Isto pode ser melhor exemplificado na figura 19, onde o gráfico relaciona o teor de carbono total com a concentração, em excesso, de óxido de boro. A linha tracejada representa a concentração teórica de carbono ligado ao composto  $B_4C$  estequiométrico. A área compreendida entre a linha tracejada e a curva de carbono total indica os teores de carbono livre presente nas amostras de carbeto de boro.



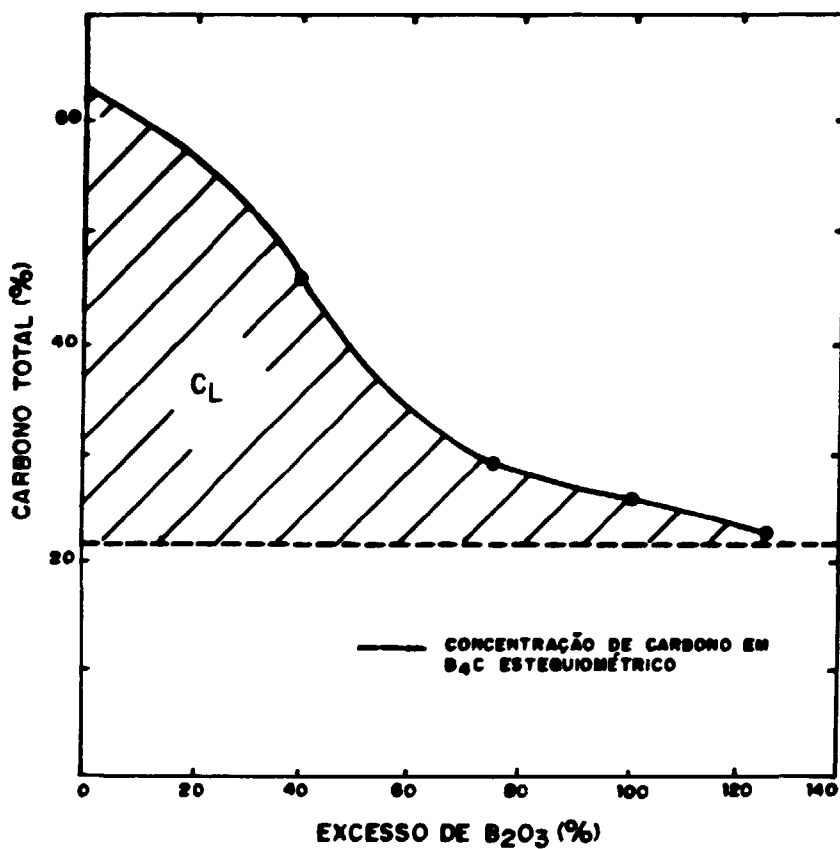


FIGURA 19 - Carbono total em função do excesso de óxido de boro determinado a partir do carbeto de boro obtido em forno de indução.

Pelos resultados apresentados na figura 19 pode-se observar que com o aumento gradual de  $B_2O_3$  ocorreu uma acentuada diminuição do teor de carbono total e, por conseguinte, do teor de carbono livre. Nas amostras contendo 125% de excesso de óxido de boro (I-125) observou-se a formação de carbeto de boro com composição próxima à estequiométrica.

Embora a adição em excesso de óxido de boro as amostras tratadas em forno de indução conduza à obtenção de  $B_4C$  de melhor qualidade observa-se uma diminuição do rendimento global da reação (tabela XVII). O rendimento da reação de redução carbotérmica foi calculado com os valores das massas estimada e teórica do  $B_4C$ , considerando-se o excesso de  $B_2O_3$  introduzido na composição inicial das amostras. Cabe ressaltar que é possível minimizar a perda por volatilização do óxido de boro pela sua recuperação por condensação e consequente retorno ao processo. De acordo com GRAY<sup>19</sup>, torna-se difícil obter-se bons rendimentos de reação quando se utiliza óxido de boro. Segundo o autor, estes rendimentos raramente apresentam valores acima de 75%.

Os valores de boro total e carbono total determinados a partir do  $B_4C$  (série I-125) podem ainda ser comparados com os determinados, pelo mesmo procedimento, para os pós de carbeto de boro comercial fornecidos pelas firmas VENTRON ALFA PRODUCTS e HERMANN C. STARCK BERLIN. Estes resultados são apresentados na tabela XVII. Constatou-se também por análise de difração de raios X a presença de carbono livre nos pós de  $B_4C$  comercial, cujos resultados são apresentados na figura 20. Comparando-se os resultados da figura 18 com os da figura 20 pode-se observar uma semelhança nos espectros, principalmente em relação ao carbono livre, para os pós de  $B_4C$  obtido neste trabalho e os pós comerciais fornecidos pelas firmas citadas.

Na figura 3 é observado que o carbeto de boro pode existir com acentuado desvio da estequiometria. Conforme mencionado no item II.5.3., as propriedades do  $B_4C$  depen-

TABELA XVII - RESULTADOS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA (BORO E CARBONO TOTAL) PARA DIFERENTES PÓS DE CARBETO DE BORO

AMOSTRA B.C	BORO TOTAL (%)	CARBONO TOTAL (%)
I - 125 <i>(presente trabalho)</i>	77,23	22,44
VENTRON ALFA PRODUCTS	76,43	22,64
HERMANN C. STARCK BERLIN	77,6	21,5
B,C ESTEQUIOMÉTRICO <i>(teórico)</i>	78,27	21,73

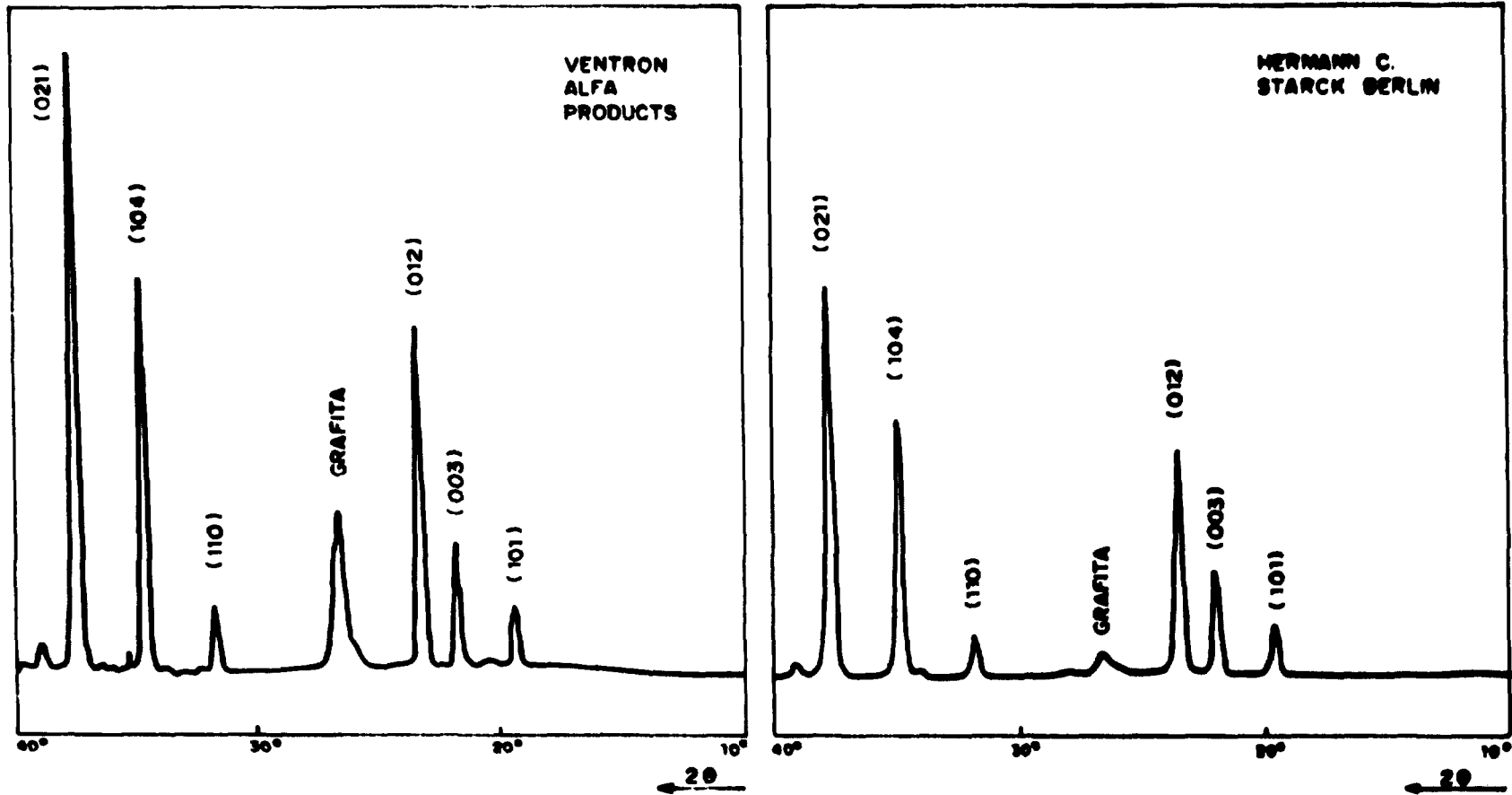


FIGURA 20 - Difractogramas a partir dos pós de carbeto de boro fornecidos pelas firmas VENTRON ALFA PRODUCTS e HERMANN C. STARCK BERLIN.

dem da relação B/C e do teor de carbono livre. Portanto, a determinação desta relação bem como do teor de carbono livre é de fundamental importância para a caracterização do produto final. A principal dificuldade para determinar a relação B/C é a inexistência de uma metodologia analítica adequada que forneça a exata quantidade de carbono livre precipitado na matriz  $B_4C$ .

LIPP<sup>10</sup> cita em seu trabalho dois métodos que podem conduzir a uma estimativa do teor de carbono livre em amostras de carbeto de boro. O primeiro deles utiliza uma fórmula matemática que relaciona os teores de carbono total contidos no  $B_4C$ , conforme discutido no item II.5.3. O segundo método baseia-se num gráfico, denominado nomograma, que é apresentado na figura 4. A tabela XVIII apresenta os resultados obtidos de carbono livre utilizando-se os dois métodos apresentados por LIPP, bem como os valores de carbono livre obtidos a partir da figura 19 para as amostras de  $B_4C$  provenientes do tratamento carbotérmico da série I. Considerando-se os resultados mostrados na tabela XVIII verifica-se que para uma determinada amostra de  $B_4C$ , foram encontrados valores relativamente discrepantes, principalmente para altos teores de carbono livre. A vantagem destes métodos é a de permitir, embora de forma imprecisa, uma avaliação rápida do teor de carbono livre. Por isso, estes resultados não podem ser considerados para a determinação da relação B/C.

Neste trabalho determinou-se o teor de carbono livre presente no carbeto de boro utilizando-se a técnica de difração de raios X, baseado no método da adição proposto por BEAUVY e ANGERS<sup>1</sup> e discutido no item II.5.3. Segundo os autores, o método proposto é aplicado para o  $B_4C$  que contém até 4% de carbono livre. Para este estudo foram utilizadas amostras de  $B_4C$  provenientes da série I-125.

Ao carbeto de boro obtido na série I-125 adicionou-se 0,4; 0,8; 1,3 e 1,8% em peso de carbono na forma de grafita. Estas amostras foram submetidas à análises de difra

TABELA XVIII - CARBONO LIVRE ESTIMADO POR DIFERENTES MÉTODOS  
A PARTIR DE AMOSTRAS DE CARBETO DE BORO DA SÉ-  
RIE I

EXCESSO DE B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CARBONO LIVRE (%)				
	0	40	75	100	125
MÉTODOS					
* MÉTODO LIPP Ref. 48	52,6	33,4	9,0	6,7	0,8
NOMOGRAMA Ref. 48	**	**	9,0	7,0	1,0
FIGURA 19	40,4	24,5	7,5	4,7	0,7

\* Método LIPP:  $C_L = C_T - 0,28 B_T$

\*\* Fora do limite de detecção

ção de raios X, selecionando-se os picos (002) e (003) da grafita e  $B_4C$ , respectivamente. A partir da relação entre as intensidades destes picos construiu-se o gráfico apresentado na figura 21, que relaciona o teor do carbono adicionado as amostras de  $B_4C$  em função da razão de intensidades relativas dos picos de carbono e do carbeto de boro ( $I_C/I_{B_4C}$ ). O teor de carbono livre presente na amostra I-125 é determinado por extrapolação dos pontos do gráfico e neste caso foi de 2,15% em peso. É interessante notar que, com a adição de 1,8% em peso de carbono, ocorre um acentuado desvio na curva do gráfico, o que confirma a limitação desta técnica para análise do carbono livre em até 4% em peso. Comparando o resultado obtido pelo método da adição a partir da amostra I-125 (2,15% em peso de carbono) com aqueles apresentados na tabela XVIII obtidos pelos métodos empíricos (0,7 à 1,0% em peso de carbono) nota-se uma grande diferença nos valores encontrados. Como o resultado obtido pelo método da adição é mais preciso, considerou-se este valor para o cálculo da relação B/C.

O teor de carbono ligado ao boro ( $C_B$ ) no composto  $B_4C$  foi calculado pela diferença entre os valores de carbono total ( $C_T$ ) e de carbono livre ( $C_L$ ). A razão B/C foi determinada a partir dos valores encontrados para  $B_T$  e  $C_B$  divididos pelos respectivos pesos atômicos. Os resultados são apresentados na tabela XIX, juntamente com os obtidos em outros trabalhos.

Os valores citados por LIPP<sup>10</sup> referem-se ao carbeto de boro obtido pela KEMPTEN ELETRIC SMELTING que, segundo o autor, não contém carbono livre. O mesmo foi observado por BOUGOIN e colaboradores<sup>11</sup> que obtiveram  $B_4C$  por fusão em um forno à arco. TUMANOV<sup>12</sup> utilizando forno de indução e uma carga de óxido de boro e carbono obteve carbeto de boro com relação B/C igual à 4,31. Podemos observar na tabela XIX que a composição química e a relação B/C para o carbeto de boro obtido na série I-125 são próximos dos valores encontrados por TUMANOV<sup>12</sup> e BOUGOIN<sup>11</sup>.

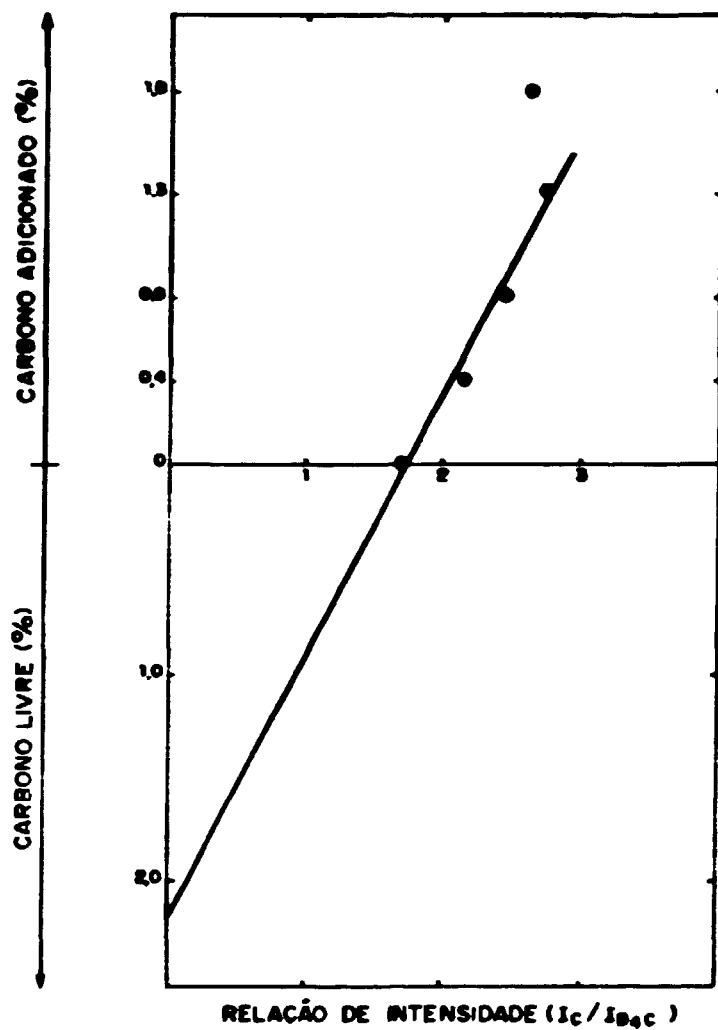


FIGURA 21 - Determinação do carbono livre presente no carbeto de boro (amostra I-125) de acordo com o método proposto por BEAUVY e ANGERS'.



TABELA XIX - COMPARAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E A RELAÇÃO B/C PARA O CARBETO DE BORO OBTIDO NO PRESENTE TRABALHO E POR DIVERSOS AUTORES

	Ref. 48	Ref. 69	Ref. 7	Ref. 16	Ref. 8	B <sub>2</sub> C 1-125
BORO TOTAL (B <sub>T</sub> ) (% em peso)	79,3	77,5	77,9	77,8	77,1	77,23
CARBONO TOTAL (C <sub>T</sub> ) (% em peso)	20,5	20,4	22,4	20,0	22,6	22,44
CARBONO LIVRE (C <sub>L</sub> ) (% em peso)	-	0,4	1,07	-	1,2	2,15
CARBONO LIGADO (C <sub>B</sub> ) (% em peso)	20,5	20,0	21,33	20,0	21,4	20,29
RAZÃO ATÔMICA (B/C)	4,29	4,31	4,06	4,32	4,00	4,23

BEAUVY' analisou diferentes pós de carbetto de boro de modo a determinar a sua composição química e a relação B/C. Os pós de  $B_4C$  foram obtidos por fusão em forno à arco e por redução magnesiotérmica. Foi observado que os pós de carbetto de boro preparados por redução magnesiotérmica apresentaram um valor médio de 3,63 para a relação B/C, enquanto que, os pós resultantes da fusão em forno à arco, apresentaram um valor médio de 4,00.

A tabela XX apresenta os resultados da análise química do carbetto de boro obtido no tratamento carbotérmico da série I-125 e os valores especificados segundo a norma ASTM' para o  $B_4C$  grau nuclear. Observa-se que o carbetto de boro obtido neste trabalho está de acordo com os limites especificados pela norma técnica acima citada.

A figura 22 apresenta uma amostra da série I-125 após redução carbotérmica (22a) e o resultado da análise por microscopia eletrônica de varredura (22b). Pode-se observar que o pó de  $B_4C$  apresenta-se na forma de partículas prismáticas alongadas com dimensão variando entre 1 a 15  $\mu m$ .

#### IV.2.2. ESTUDO EM FORNO DE RESISTÊNCIA DE GRAFITA

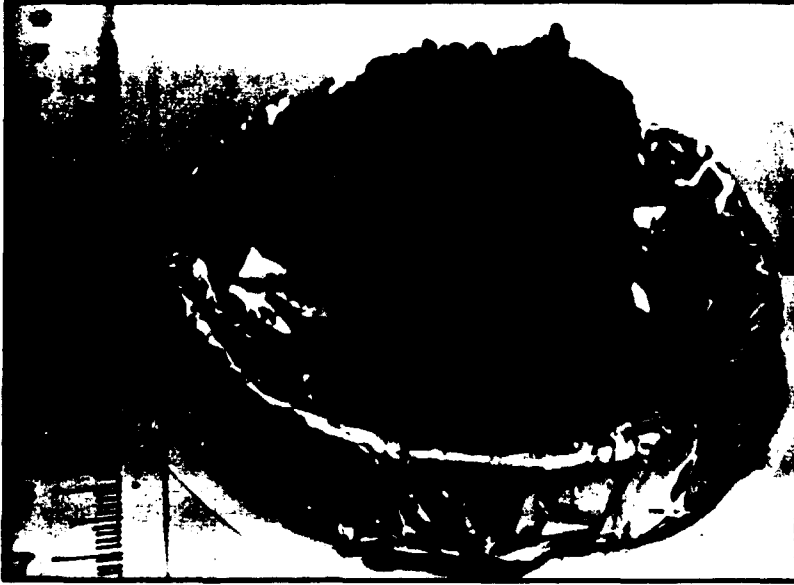
Foi utilizado um forno de resistência de grafita com atmosfera controlada por gás de argônio ou nitrogênio para o estudo de obtenção de carbetto de boro.

Os resultados apresentados na tabela XXI referem-se aos ensaios efetuados em atmosfera de argônio em temperatura aproximada de  $1700^{\circ}C$ . Nestes experimentos, adicionou-se quantidades crescentes de  $B_2O_3$  em excesso, variando de 40, 50, 75, 100, 125 a 150% em peso.

Após a etapa de redução carbotérmica as amostras

TABELA XX - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CARBETO DE BORO SEGUNDO ESPECIFICAÇÃO DA NORMA ASTM E OS VALORES OBTIDOS NO PRESENTE TRABALHO

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)			
CONSTITUINTE	B,C	B,C GRAU NUCLEAR	
	SÉRIE 1-125	ASTM C 750-80	
BORO TOTAL	77,23	76,5	( <i>min.</i> )
		81,0	( <i>máx.</i> )
CÁLCIO	0,03	0,3	( <i>máx.</i> )
FERRO	0,03	1,0	( <i>máx.</i> )
BORO TOTAL + CARBONO TOTAL	99,67	98,0	( <i>min.</i> )



( a )



( b )

**FIGURA 22** - Amostra de carbeto de boro da série I - 125 após redução carbotérmica em forno de indução ( a ) e a respectiva micrografia obtida por MEV ( b ).

TABELA XXI - RESULTADOS DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO ÓXIDO DE BORO REALIZADA EM FORNO DE RESISTÊNCIA DE GRAFITA

Atmosfera: argônio

SÉRIE	MASSA INICIAL B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C (g)	EXCESSO DE B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MASSA DO PRODUTO FINAL (g)	MASSA TEÓRICA B <sub>2</sub> C (g)	CARBONO TOTAL (%)	MASSA ESTIMADA B <sub>2</sub> C (g)	RENDIMENTO (%)
GA-17	1,93	0	0,58	0,48	61,64	0,42	87,5
GA-18	2,92	40	0,62	0,73	56,86	0,46	50,4
GA-19	1,96	50	0,39	0,49	55,35	0,29	45,1
GA-20	3,40	75	0,58	0,85	46,31	0,47	37,7
GA-21	2,53	100	0,38	0,63	40,77	0,32	31,3
GA-22	2,50	125	0,33	0,62	35,01	0,29	26,3
GA-23	3,07	125	0,39	0,77	28,28	0,37	27,0
GA-24	3,02	150	0,34	0,76	28,03	0,32	21,7

resultantes foram caracterizadas por difração de raios X. Foi identificada a presença de carbeto de boro em todas as séries estudadas. Além do composto  $B_4C$  foi também identificado o pico relativo ao carbono livre. As figuras 23 e 24 apresentam os difratogramas correspondentes às amostras com adição de 75, 100, 125 e 150% em peso de óxido de boro. Para as demais séries não foram mostrados os difratogramas por terem apresentado picos relativos ao carbono livre extremamente elevados.

Comparando-se os difratogramas das figuras 23 e 24 com os obtidos a partir das amostras preparadas em forno de indução (figuras de 16 a 18) podemos observar que o teor de carbono livre, que está sempre presente no  $B_4C$ , aumentou consideravelmente nas amostras tratadas em forno de resistência de grafita. Isto significa que na redução carbotérmica realizada em fornos de grafita ocorre uma maior contaminação de carbono no produto final, que pode ser explicado pelo aumento do potencial de carbono devido a presença da resistência e do cadinho de grafita, acarretando a precipitação de carbono no composto  $B_4C$ . Comparando-se os difratogramas da amostra I-75 (figura 17) com aquele da amostra GA-24 (figura 24) pode-se observar que os resultados são bastante semelhantes, embora o excesso de  $B_2O_3$  adicionado à série GA-24 (150% em peso) tenha sido o dobro da série I-75 (75% em peso). Para efeito de comparação pode-se correlacionar o teor de carbono livre com a razão entre as intensidades dos picos de difração da grafita (002) e do composto  $B_4C$  (021) obtido nas séries I e GA. A tabela XXII apresenta os resultados desta correlação, confirmando que a razão  $I_{B_4C}/I_C$  para a amostra I-75 é igual a da amostra GA-24. Os resultados sugerem que, para a obtenção de carbeto de boro por redução carbotérmica em forno de resistência de grafita, deve-se prever um excesso de  $B_2O_3$  aproximadamente igual ao dobro daquele utilizado em forno de indução para reduzir, ao mesmo nível, a contaminação de carbono.

Nas séries estudadas (GA) procurou-se medir as variações de massa das amostras após o tratamento carbotérmico.

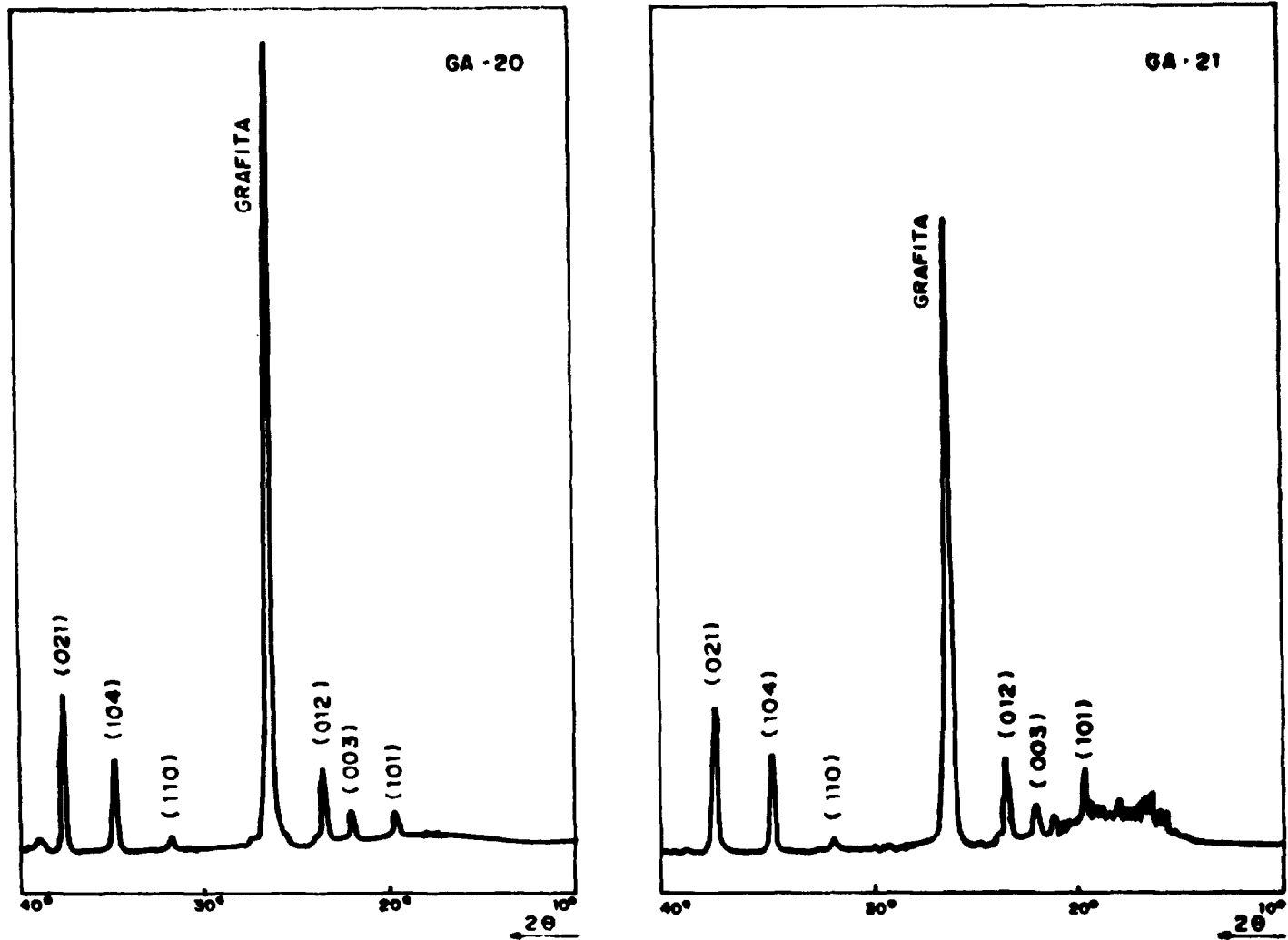


FIGURA 23 - Difractogramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de resistência de grafita. Amostras das séries GA - 20 e GA - 21. Atmosfera: argônio.

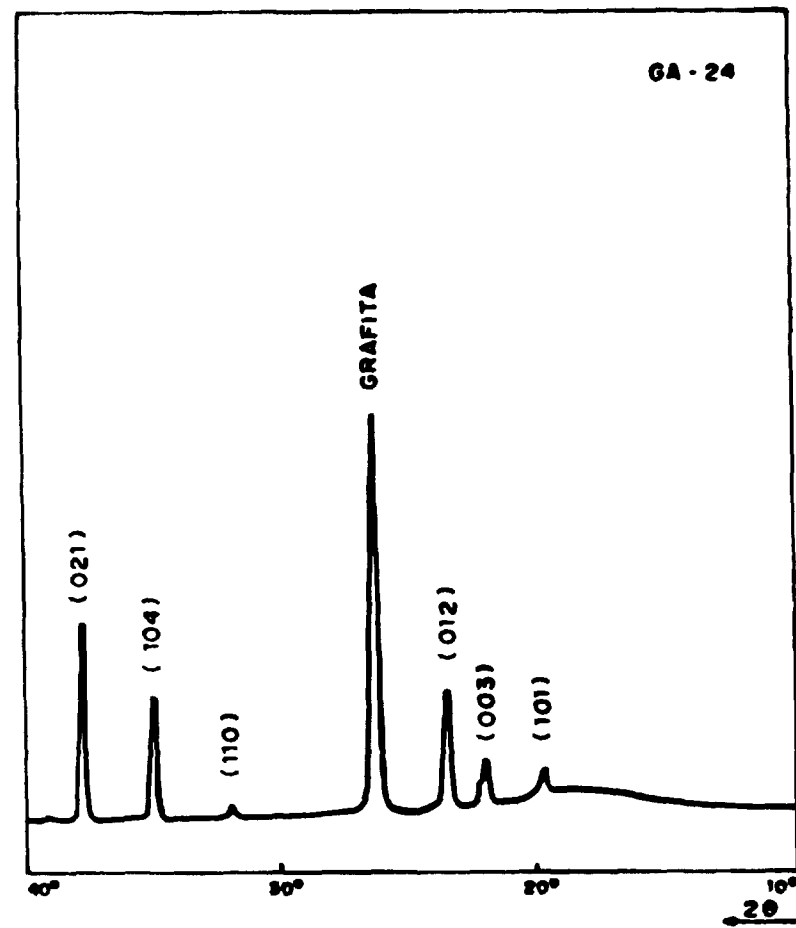
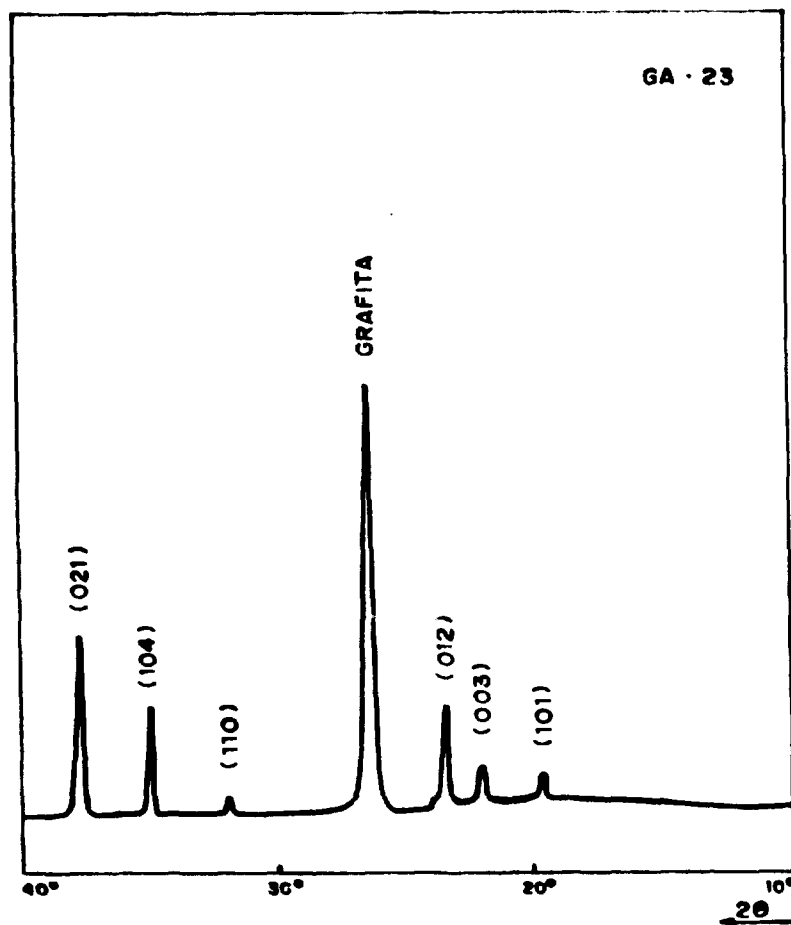


FIGURA 24 - Difratoqramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por redução carbotérmica do óxido de boro em forno de resistência de grafita. Amostras das séries GA - 23 e GA - 24. Atmosfera: argônio.



TABELA XXII - RELAÇÃO ENTRE AS INTENSIDADES RELATIVAS DO CARBETO DE BORO E DA GRAFITA OBTIDAS A PARTIR DOS RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

		RELAÇÃO $I_{B,C}/I_C$					
AMOSTRAS	EXCESSO DE $B_2O_3$	0	40	75	100	125	150
	SÉRIE I		0,11	0,21	0,51	1,77	3,58
SÉRIE GA		0,06	-	0,2	0,24	0,44	0,5

co. Estes resultados são mostrados na tabela XXI, onde po de-se observar uma diferença de valor entre a massa teórica e a do produto final. Calculou-se a massa de  $B_4C$  presente nas amostras e o rendimento da reação de forma semelhante a ado tada para a série de amostras estudadas em forno de indução (tabela XVI). Comparando-se os resultados referentes as amos tras que contém o mesmo teor em excesso de  $B_2O_3$  podemos observar que o rendimento da reação, quando conduzido em forno de resistência de grafita, é inferior ao rendimento da reação efetuada em forno de indução.

A concentração de boro total presente nas amos tras da série GA não foi determinada devido a pequena massa de material resultante, insuficiente para as análises quími cas.

Em outra série de amostras (GK) utilizou-se o mesmo forno de grafita porém, a atmosfera do forno foi controlada por gás nitrogênio. Os ensaios foram conduzidos à  $1570^\circ C$  e  $1700^\circ C$ , utilizando-se amostras em diferentes formas e com excesso de  $B_2O_3$  entre 10 e 50% (tabela XII). Os produtos re sultantes foram caracterizados por difração de raios X e in dicaram, para todas as amostras testadas, a formação de car beto de boro com altos teores de carbono livre. Verificou-se também, que a forma física das amostras testadas, ou seja, pó solto e compactado bem como na forma de pastilhas, não influenciou os resultados obtidos.

As amostras de carbetto de boro, quando preparadas em forno de grafita com atmosfera de nitrogênio (série GK), apresentaram um teor de carbono livre superior à aquelas obtidas no mesmo forno controlado por argônio (série GA). Desta maneira, o uso do gás nitrogênio para controle da atmosfera da redução carbotérmica em forno de grafita foi considerado inadequado. Além disto, sabe-se da literatura<sup>1,2,3</sup> que existe a possibilidade de formação do composto BN (nitreto de boro) quando a redução carbotérmica é conduzida em atmosfera de nitrogênio. A identificação do nitreto de boro por difração

de raios X em amostras de  $B_4C$  é dificultada pela superposição dos picos referentes ao nitreto de boro e ao carbono livre.

WADA e colaboradores<sup>7</sup> estudaram a síntese do nitreto de boro e do carbeto de boro através do tratamento térmico do ácido bórico com ésteres de polihidroxi alcóois em atmosfera controlada por gás nitrogênio e argônio. Eles observaram que, após a reação em atmosfera de nitrogênio, as amostras de carbeto de boro analisadas pelas técnicas de difração de raios X e espectrometria de absorção por infravermelho continham um certo teor de nitreto de boro. Analisando pelas mesmas técnicas as amostras resultantes do tratamento em atmosfera de argônio, eles verificaram somente a formação de  $B_4C$ .

No presente trabalho verificou-se que, para o mesmo teor de excesso de  $B_2O_3$ , a concentração de carbono livre no composto  $B_4C$  varia na seguinte sequência:

$$C_{L(I)} < C_{L(GA)} < C_{L(GN)}$$

onde  $C_{L(I)}$ ,  $C_{L(GA)}$  e  $C_{L(GN)}$  representam o teor de carbono livre referentes as amostras obtidas em forno de indução, em forno de grafita com atmosfera de argônio e em forno de grafita com atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

#### IV.3. OTIMIZAÇÃO DO CARBONO LIVRE POR LIXÍVIA ÁCIDA

A literatura cita alguns agentes oxidantes que podem ser utilizados para reduzir o teor de carbono livre presente no  $B_4C$ . Dentre eles, o mais utilizado é a solução sulfocrômica, que é uma mistura de dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado. Este agente oxidante tem a propriedade de atacar, preferencialmente, o carbono livre presente no carbeto de boro.

Neste trabalho utilizou-se uma solução sulfocrômica de concentração variada com o objetivo de reduzir o teor de carbono livre do  $B_4C$  obtido em forno de indução. Nestes ensaios utilizou-se amostras da série I-75, tempo de reação de 30, 60 e 120 minutos e temperaturas próximas à  $100^\circ C$ .

Inicialmente, os testes foram conduzidos com uma solução sulfocrômica concentrada ( $40\text{ g } K_2Cr_2O_7/900\text{ ml } H_2SO_4$ ). As amostras, após reação, foram designadas por  $IL_n-75$ , onde  $n$  representa um índice referente a um determinado tempo de lixívia.

Após os testes em solução sulfocrômica concentrada as amostras de  $B_4C$  foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X e por análises químicas para a determinação dos teores de carbono e boro total. Os difratogramas obtidos são apresentados na figura 25 e correspondem as amostras  $IL_1-75$  (30 minutos),  $IL_2-75$  (60 minutos) e  $IL_3-75$  (120 minutos). Se compararmos a figura 25 com a figura 17 (amostra I-75) podemos observar que o pico de difração relativo a grafita desapareceu, o que mostra que a lixívia em solução sulfocrômica é bastante eficiente na reação com o carbono livre contido no composto  $B_4C$ . Por outro lado observa-se também, principalmente nas amostras das séries  $IL_2-75$  e  $IL_3-75$ , um aumento da linha de fundo ("background") dos difratogramas, que sugere o aparecimento de uma fase amorfa, provavelmente  $B_2O_3$ .

A tabela XXIII apresenta os resultados da composição química das amostras de  $B_4C$ , antes e após o tratamento com solução sulfocrômica concentrada. Os resultados (série  $IL_n$ ) mostram que ocorreu uma diminuição acentuada do teor de carbono total que foi ocasionada pelo excessivo ataque da solução sulfocrômica. Considerando-se que a concentração teórica de carbono total no  $B_4C$  estequiométrico é igual a 21,73% em peso, verifica-se que os valores obtidos de carbono total, após a lixiviação em solução sulfocrômica concentrada, encontram-se abaixo do valor teórico. Estes resultados podem ser

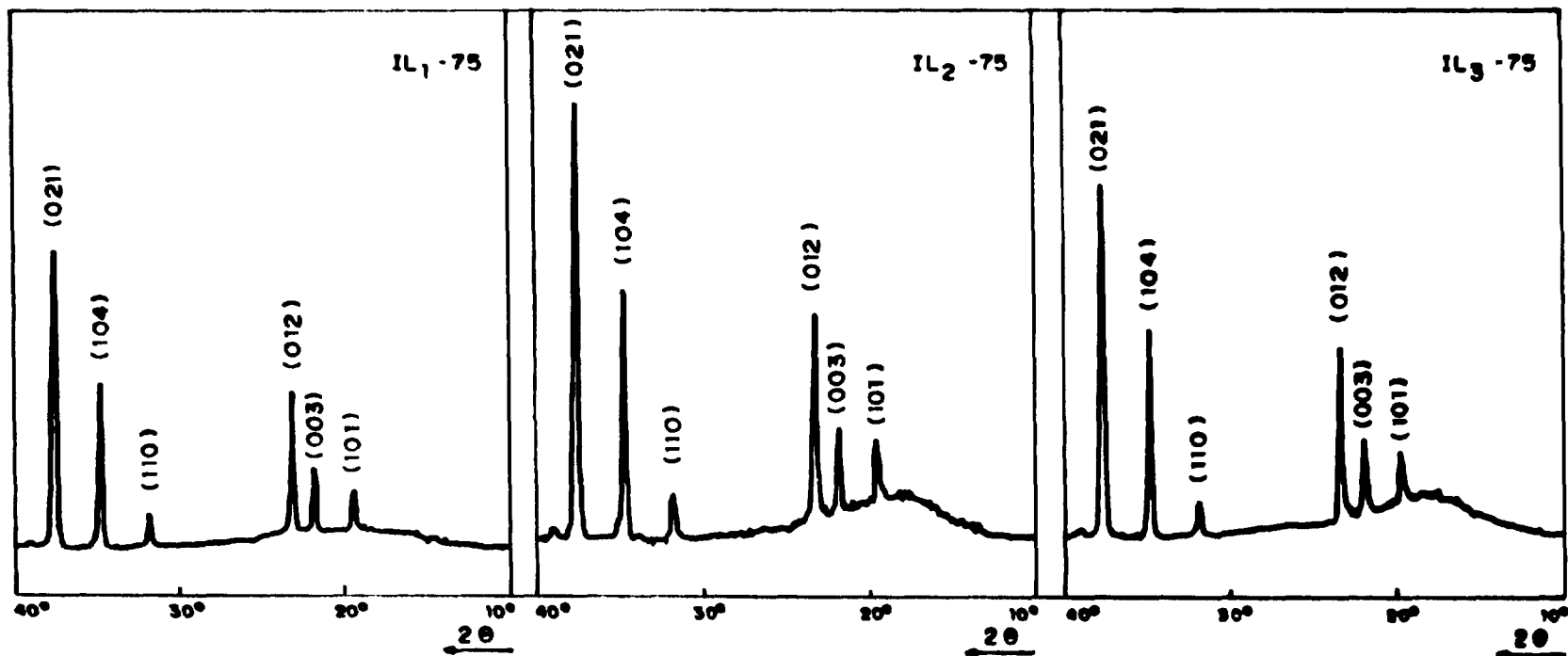


FIGURA 25 - Difratogramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por lixiviação com solução sulfocrômica concentrada. Amostras das séries IL<sub>1</sub> - 75, IL<sub>2</sub> - 75 e IL<sub>3</sub> - 75.

**TABELA XXIII - RESULTADOS DE CARBONO E BORO TOTAL A PARTIR DO CARBETO DE BORO (SÉRIE I-75) ANTES E APÓS LIXIVIAÇÃO COM SOLUÇÃO SULFOCRÔMICA**

SÉRIE	CARBONO TOTAL (%)	BORO TOTAL (%)	TEMPO DE LIXÍVIA (min)	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO (%)
I - 75	29,18	71,66	-	-
IL <sub>1</sub> - 75	17,33	75,15	30	100
IL <sub>2</sub> - 75	17,50	73,77	60	100
IL <sub>3</sub> - 75	17,86	74,35	120	100
ILD <sub>1</sub> - 75	23,94	-	30	5
ILD <sub>2</sub> - 75	22,33	-	30	20
ILD <sub>3</sub> - 75	18,65	-	30	50

melhor observados na figura 26, onde o gráfico apresentado relaciona a concentração do carbono total presente nas amostras de carbeto de boro tratadas em função do tempo de lixívia. É possível verificar na figura 26 que, para o  $B_4C$  apresentar um teor de carbono total próximo ao valor estequiométrico, o tempo de lixívia em solução concentrada deve ser inferior a 30 minutos. Contudo, foi observado que a lixívia em solução sulfocrômica concentrada promove uma rápida e forte reação, de difícil controle. Desta forma, preparou-se soluções com concentração de 5, 20 e 50% em volume a partir da solução sulfocrômica concentrada e as amostras tratadas nestas condições foram designadas  $ILD_1-75$ ,  $ILD_2-75$  e  $ILD_3-75$ , respectivamente. O tempo de lixívia foi mantido constante e igual a 30 minutos.

A figura 27 apresenta os difratogramas das séries  $ILD_n-75$  correspondentes as diferentes diluições testadas. Os difratogramas revelam que as soluções mais diluídas (5 e 20%) não foram suficientes para eliminar o carbono livre, enquanto que, com aquela de concentração de 50%, no tempo de 30 minutos, o pico de carbono livre não foi detectado.

A tabela XXIII apresenta os valores de carbono total determinados a partir das amostras tratadas em solução sulfocrômica diluída. Pode-se verificar que o teor de carbono total decresce com o aumento da concentração da solução sulfocrômica, o que está de acordo com os resultados da análise de difração de raios X.

A figura 28 relaciona o teor de carbono total com a concentração da solução sulfocrômica no tratamento por 30 minutos. Observa-se que a concentração ideal, nestas condições, situa-se próxima a 30%, para a obtenção do  $B_4C$  estequiométrico.

A solução sulfocrômica é um método bastante utilizado para a determinação do teor de carbono livre em amostras de carbeto de boro, conforme discutido no ítem II.5.3. No

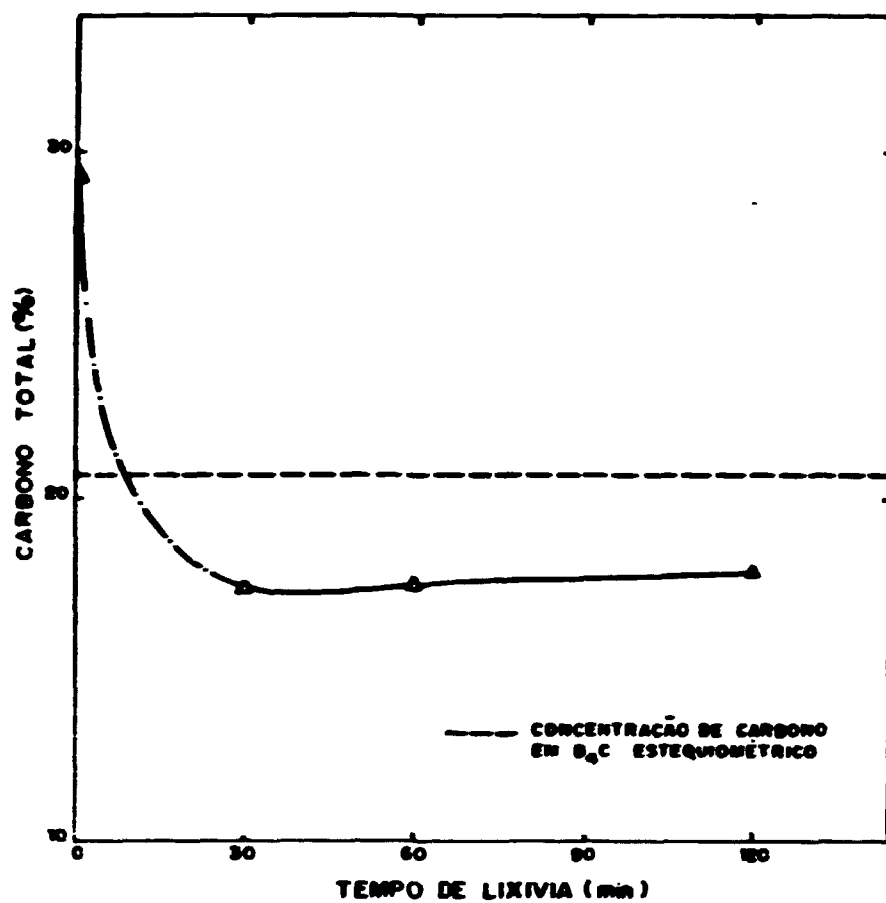


FIGURA 26 - Carbono total a partir do carbeto de boro (amostra I-75) em função do tempo de lixívia em solução sulfocrômica concentrada.



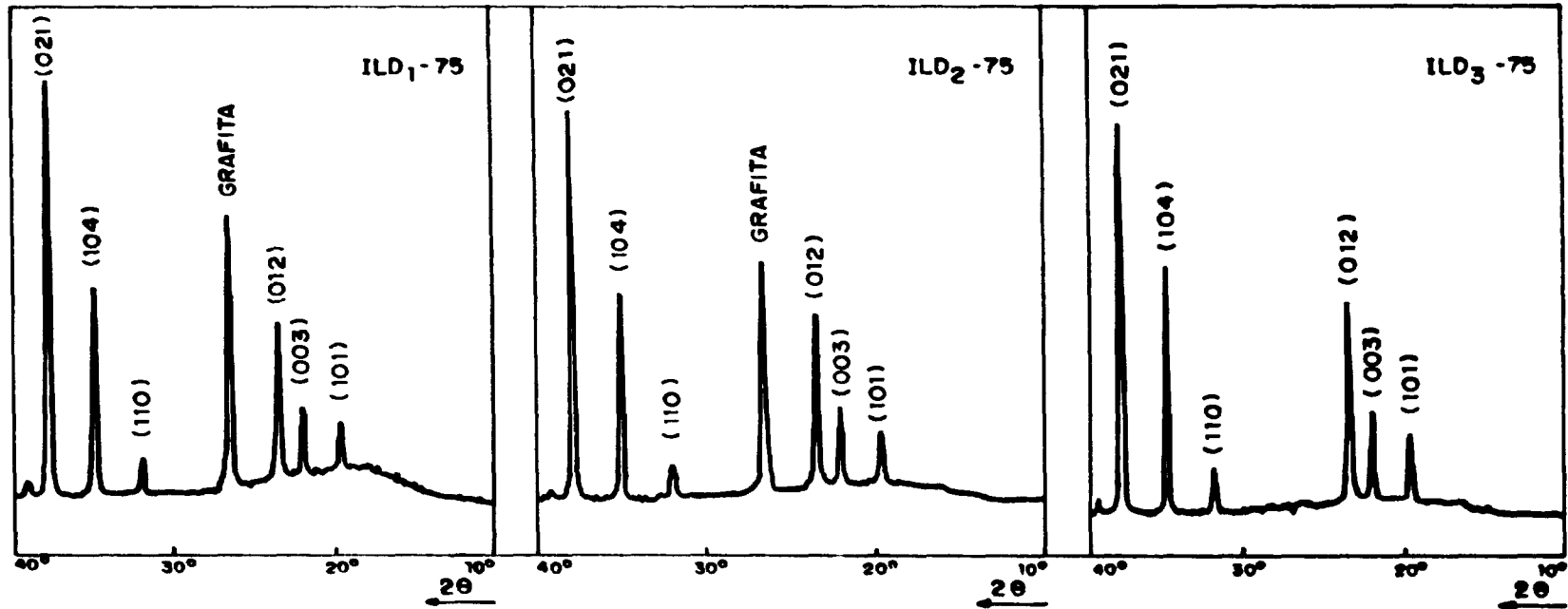


FIGURA 27 - Difratogramas a partir dos pós de carbeto de boro obtidos por lixiviação com solução sulfocrômica diluída. Amostras das séries ILD<sub>1</sub> - 75, ILD<sub>2</sub> - 75 e ILD<sub>3</sub> - 75.

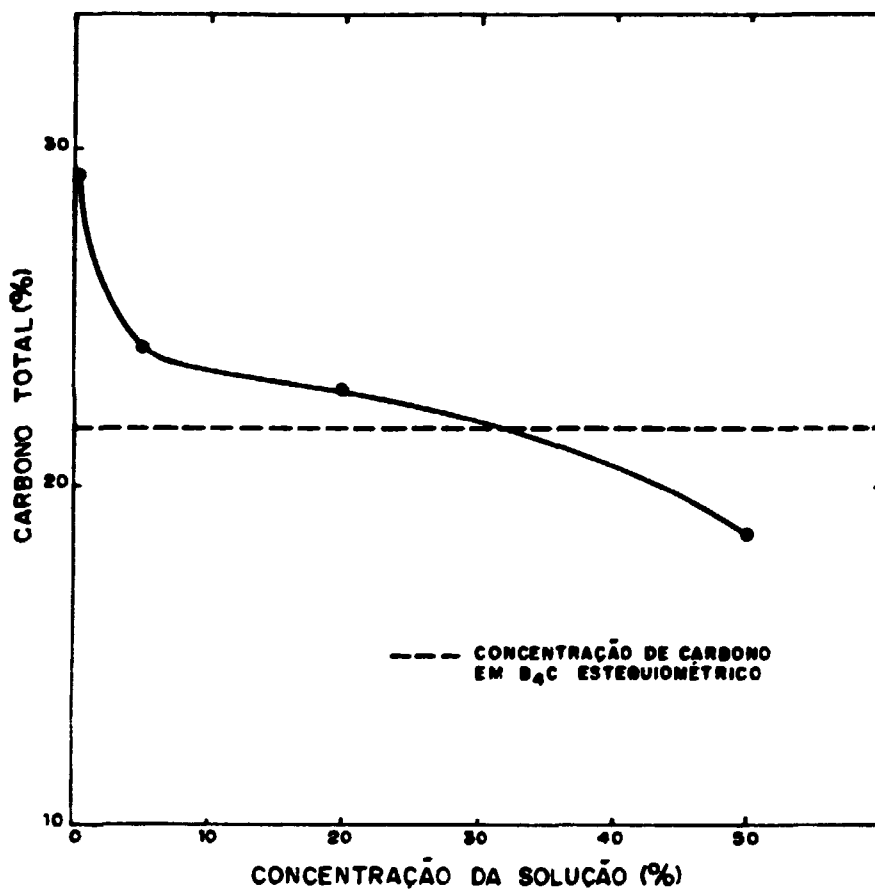


FIGURA 28 - Carbono total a partir do carbeto de boro (amostra I - 75) em função da concentração da solução sulfocrômica. Tempo de lixívia: 30 minutos.

presente trabalho, empregou-se a lixívia ácida como um método para a redução do carbono livre. Os resultados obtidos indicaram que a concentração da solução sulfocrômica e o tempo de reação são parâmetros importantes deste processo, que precisam ser bem estabelecidos, para uma efetiva otimização do teor de carbono livre. Além disso, a utilização da lixívia ácida representa uma etapa adicional ao processo de redução carbotérmica para a formação de carbeto de boro.

Neste trabalho, verificou-se que os melhores resultados para a otimização do carbono livre foram conseguidos pela adição em excesso do óxido de boro que conduziu a formação de carbeto de boro contendo 2,15% de carbono livre, determinado pela técnica proposta por BEAUVY e ANGERS<sup>9</sup>.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes conclusões:

1. A formação de  $B_2O_3$  por desidratação do ácido bórico é fortemente dependente da pressão de trabalho. Quando realizada em pressões entre 1,333 a 13,33 Pa ( $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  torr) obteve-se  $B_2O_3$  amorfo, na forma de pó com boa escoabilidade e com alto rendimento.
2. A transformação amorfo  $\rightarrow$  cristalina observada no óxido de boro está diretamente ligada a interação do pó com a umidade do meio ambiente.
3. Carbeto de boro ( $B_4C$ ) foi obtido em todas as experiências realizadas acima de  $1500^\circ C$ , independente do tipo de forno e atmosfera utilizados neste trabalho.
4. A qualidade do produto final está diretamente ligada às condições da reação de redução carbotérmica. A otimização deste processo foi proporcionada pela adição em excesso de óxido de boro.
5. O carbeto de boro obtido a  $1700^\circ C$  por 15 minutos em forno de indução a partir de amostras contendo 125% de excesso de óxido de boro apresentou um teor de carbono livre igual a 2,15% em peso e composição química igual a B = 77,23% e C = 20,29% em peso, sendo a razão B/C igual a 4,23.

6. A contaminação do carbeto de boro por carbono livre é maior em amostras tratadas em forno de resistência de grafita quando comparada àquelas ensaiadas em forno de indução.
  
7. A solução sulfocrômica é um meio eficiente para reduzir o teor de carbono livre contido no  $B_4C$ . A otimização deste processo depende da concentração da solução, do tempo e da temperatura de lixiviação. Neste trabalho sugere-se a seguinte condição: concentração da solução igual a 30% para um tempo e temperatura iguais a 30 minutos e  $100^\circ C$ .

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. ABREU, S.F. *Recursos minerais do Brasil*. São Paulo, Edgard Blücher, 1973.
2. ALLEN, R.D. The solid solution series, boron-boron carbide. *J. Am. Chem. Soc.*, 75:3582-3, 1953.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for nuclear-grade boron carbide power. May 30, 1980. (ASTM-C-750-80). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, part 12: Nuclear energy. p.342-4.
4. ANDERSON, W.K. Boron. In: TIPTON JR., C.R. *Reactor handbook*. 2.ed. New York, N.Y., 1960. v.1, cap.37, p.790-805.
5. ANDERSON, W.K. Broad aspects of absorber materials selection for reactor control. *Nucl. Sci. Eng.*, 4:357-72, 1958.
6. ARTSDALEN, E.R.van & ANDERSON, K.P. The molar heats of solution of boric oxide and boric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:579-81, 1951.
7. BANDYOPADHYAY, A.K.; BEUNEU, F.; ZUPPIROLI, L.; BEAUVY, M. The role of free carbon in the transport and magnetic properties of boron carbide. *J. Phys. Chem. Solids*, 45(2):207-14, 1984.
8. BEAUVY, M. Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phase. *J. Less-Common Met.*, 90:169-75, 1983.
9. BEAUVY, M. & ANGERS, R. Method for the determination of free graphite in boron carbide. *J. Less-Common Met.*, 80:227-33, 1981.

10. BIRNEY, K.R.; PITNER, A.L.; BOURQUIN, R.D. Absorber materials for fast reactor control applications. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 26:173-4, 1977.
11. BLUM, J.M. & MARTEAU, S. La séparation des isotopes du bore. *Energ. Nucl.*, 14(1):33-7, 1972.
12. BOUCHACOURT, M. & THEVENOT, F. Analytical Investigations in the B-C system. *J. Less-Common Met.*, 82:219-26, 1981.
13. BOUCHACOURT, M. & THEVENOT, F. Études sur le carbure de bore. III. Domaine d'existence de la phase carbure de bore. *J. Less-Common Met.*, 59:139-52, 1978.
14. BOUCHACOURT, M. & THEVENOT, F. The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phases. *J. Less-Common Met.*, 67:327-31, 1979.
15. BOUGOIN, M.; FILLIT, R.; THEVENOT, F.; BRUYAS, H. Determination of free graphite in textured samples of boron carbide and boron carbide-silicon carbide composites. *J. Less-Common Met.*, 117:215-23, 1986.
16. BOUGOIN, M.; THEVENOT, F.; DUBOIS, J.; FANTOZZI, G. Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore. *J. Less-Common Met.*, 114:257-71, 1985.
17. BROCKLEHURST, J.E.; KELLY, B.T.; GILCHRIST, K.E.; MOTTERSHEAD, D.; WALKER, D.E.Y.; PRESTON, S.D. The performance of boron carbide control rod pins in the prototype fast reactor. *Nucl. Energy*, 23(3):179-89, 1984.

18. CARLSSON, J. Factors Influencing the morphologies of boron deposited by chemical vapour deposition. *J. Less-Common Met.*, 70:77-96, 1980.
19. CHAMPAGNE, B. & ANGERS, R. Mechanical properties of hot-pressed B-B<sub>4</sub>C materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(3/4):149-53, 1979.
20. CLARK, H.K. & HOARD, J.L. The crystal structure of boron carbide. *J. Am. Chem. Soc.*, 65:2115-9, 1943.
21. COPELAND, G.L.; DONNELLY, R.G.; MARTINS, W.R. Irradiation behaviour of boron carbide. *Nucl. Technol.*, 16:226-37, 1972.
22. COTTON, F.A. & WILKINSON, G. *Advanced inorganic chemistry*. 4.ed. New York, N.Y., Wiley-Interscience, 1980.
23. CULLITY, B.D. *Elements of X ray diffraction*. 2.ed. Massachusetts, Addison & Wesley, 1978.
24. CUNNINGHAM, G.W.; JACOBY, W.R.; MERTENS, P.R.; THEILACKER, J.S.; WISNYI, L.G. Boron materials. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. *Neutron absorber materials for reactor control*. Washington, 1962. p.171-223.
25. DASGUPTA, D.R. & BARNEJEE, B.K. Study of phase transformation of orthoboric acid by X ray diffraction method. *J. Chem. Phys.*, 23:2190-1, 1955.
26. DAYTON, R.W. The engineering requirements for control and burnable poisons materials. In: TIPTON JR., C.R. *Reactor handbook*. 2.ed. New York, N.Y., 1960. v.1, cap.35, p.777-82.



27. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 687.946. *A process for the production of boron carbides.* GRAY, E.G. Feb.25, 1953.
28. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4.683.043. *Cubic boron nitride preparation.* MELTON, C.W.; THOMPSON, D.G.; VASSAMILLET, L.F.; WICKERSHAM, C.E. July 28, 1987.
29. FRANÇA. FR. Patent 2.438.624. *Procédé de fabrication du carbure de bore.* GRAY, E.G. Oct.11, 1978.
30. FRANÇA. FR. Patent 2.503.695. *Procédé de fabrication de pastilles en carbure de bore poreux, utilisable pour la réalisation de barres de commande pour réacteur nucléaire.* BALLAGNY, A. & BRIE, M. Apr. 13, 1981.
31. FURMAN, N.H. *Standard methods of chemical analysis.* 6.ed. New Jersey, D. Van Nostrand, 1962.
32. GLASER, F.W.; MOSKOWITZ, D.; POST, B. An investigation of boron carbide. *J. Appl. Phys.*, 24(6):731-3, 1953.
33. GLASSON, D.R. & JONES, J.A. Formation and reactivity of borides, carbides and silicides. *J. Appl. Chem.*, 19:125-40, 1969.
34. GOGOTSI, G.A.; GROUSHEVSKY, Y.L.; DASHEVSKAYA, O.B. Complex Investigation of hot-pressed boron carbide. *J. Less-Common Met.*, 117:225-30, 1986.
35. GOKHSHEIN, Y.P. & PANDRAT'EVA, S.V. Determination of free carbon in boron carbide. *Ind. Lab.*, 36:362-3, 1970.
36. GREENWOOD, N.N. Boron. In: BAILAR, J.C. *Comprehensive inorganic chemistry.* New York, N.Y., 1973. v.1. p.665-991.

37. HIGASHI, I. Structure and preparation of boron-rich borides. In: EMIN, D.; ASEPAGE, T.; BECKEL, C.L.; HOWARD, I.A.; WOOD, C. *Boron-rich solids*. New York, American Institute of Physics, 1986. p.1-10. (AIP Conference Proceedings, 140).
38. HOLLENBERG, G.W.; JACKSON, J.L.; BASMAJIAN, J.A. In-reactor measurement of neutron absorber performance. *Nucl. Technol.*, 49:92-101, 1980.
39. LIFSHITS, E.V.; OSTAPENKO, I.T.; POSTOGVARD, G.I.; SNEZHKO, I.A.; SHEVYAKOVA, E.P. Formation of finely dispersed powders of crystalline boron carbide in the synthesis from the elements. *Inorg. Mater.*, 22(11): 1606-9, 1986.
40. KAKIHANA, H.; KOTAKA, M.; SATOH, S.; NOMURA, M.; OKAMOTO, M. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50(1):158-63, 1977.
41. KITAHARA, S.; ASAHARA, H.; ATODA, T. *Method of determining free carbon in boron carbide*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1958. (ORNL-TR-1778).
42. KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. *X ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2.ed. New York, Wiley & Sons, 1974.
43. KOPELMAN, B. *Materials for nuclear reactors*. New York, N.Y., McGraw Hill, 1959.
44. KOSOLAPOVA, T.Ya. *Carbides: properties, production and applications*. New York, Plenum Press, 1971.
45. KUZENKOVA, M.A.; KISLYI, P.S.; GRABCHUK, B.L.; BODNARUK, N.I. The structure and properties of sintered boron carbide. *J. Less-Common Met.*, 67:217-23, 1979.

46. LAUBENGAYER, A.W.; NEWKIRK, A.E.; BRANDAUR, R.L.  
Progress in the preparation and determination of the properties of boron. *J. Chem. Educ.*, 19:383-5, 1942.
47. LAVRENKO, V.A.; POMYTKIN, A.P.; KISLYJ, P.S.; GRABCHUK, B.L. Kinetics of high-temperature oxidation of boron carbide in oxygen. *Oxid. Met.*, 10(2):85-95, 1976.
48. LIPP, A. *Boron carbide: production, properties and applications*. Richland, Wash., Battelle Pacific Northwest Labs., 1966. (BNWL-TR-44).
49. MATKOVICH, V.I. Extension of the boron-carbon homogeneity range. *J. Less-Common Met.*, 47:39-42, 1976.
50. MOROSIN, B.; MULLENDORE, A.W.; EMIN, D. Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosahedra. In: EMIN, D.; ASELAG, T.; BECKEL, C.L.; HOWARD, I.A.; WOOD, C. *Boron-rich solids*. New York, American Institute of Physics, 1986. p.70-86. (AIP Conference Proceedings, 140).
51. MURGATROYD, R.A. & KELLY, B.T. Technology and assessment of neutron absorbing materials. *At. Energy Rev.*, 15(1):3-74, 1977.
52. NEMODRUK, A.A. & KARALOVA, Z.K. *Analytical chemistry of boron*. Jerusalem, IPST, 1965.
53. OHLWEILER, O.A. *Química inorgânica*. São Paulo, Edgard Blücher, 1971.
54. PASHOS, T.J. Materials for control of water cooled power reactors. *Nucl. Appl.*, 4:395-8, 1968.

55. QUETIER, M. *Matériaux absorbants*. France, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, Nov. 1978. (CEA-N-2060).
56. SAMSONOV, G.V.; MARKOVSKII, L.Y.; ZHIGACH, A.F.; VALYASHKO, M.G. *Boron, its compounds and alloys*. Washington D.C., Department of Energy, July 1962. (AEC-tr-5032(Book 2)).
57. SARASWATI, V. & RAO, G.V.N. Radiation damage study of boron carbide pellets using helium ions. *J. Mat. Sci. Lett.*, 4:260-2, 1985.
58. SCHNEIDER, H. & SCHULZ, B. On the determination of free carbon in phases of the boron-carbon system. *J. Nucl. Mater.*, 83:322-3, 1979.
59. 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-Common Met.*, 117:7-15, 1986.
60. SOMER, T.G. & SOMER, G. Simultaneous heat and mass transfer in the dehydration of boric acid and borax. In: ASHWORTH, J.C. *Drying: proceedings of the third international symposium on ...held in Birmingham, 13-16 September, 1982*. Wolverhampton, Drying Research, 1982. v.1., p.77-90.
61. STEVENS, H.E. Nuclear requirements for control materials. *Nucl. Sci. Eng.*, 4:373-85, 1958.
62. STRASSER, A. & YARIO, W. *Control rod materials and burnable poisons*. Palo Alto, CA, Electric Power Research Institute, Nov. 1981. (EPRI-NP-1974).

63. STRASSER, A. & SHEPPARD, K.D. Light water reactor reactivity control. *Nucl. Energy*, 23(3):169-78, 1984.
64. SNYDER, H.J. Control rods for water reactors. *Nucl. Eng. Int.*, 15:350-2, 1970.
65. TARR, T.D. Determination of free carbon in boron carbide. In: *ANNUAL PROGRESS REPORT FOR THE PERIOD JULY 1971-JUNE 1972*. New Jersey, New Brunswick Lab. (AEC)., Oct. 1972. (NBL-265).
66. THEVENOT, F. & BOUGOIN, M. Pressureless sintering of boron carbide phase. In: EMIN, D.; ASELAGÉ, T.; BECKEL, C.L.; HOWARD, I.A.; WOOD, C. *Boron-rich solids*. New York, American Institute of Physics, 1986. p.51-8. (AIP Conference Proceedings, 140).
67. THOMPSON, R. *Borides: their chemistry and applications*. London, Royal Institute of Chemistry, 1965. (Lecture series, 5).
68. THOMPSON, R. Fabrication and industrial applications of metal borides and related materials. *J. Less-Common Met.*, 47:279-82, 1976.
69. TUMANOV, Y.N. The synthesis of boron carbide in a high frequency electromagnetic field. *J. Less-Common Met.*, 67:521-9, 1979.
70. VOLSKY, A. & SERGIEVSKAYA, E. *Theory of metallurgical processes*. Moscow, Mir Publishers, 1971.
71. WADA, H.; ITO, S.; KURODA, K.; KATO, C. The synthesis of boron nitride and boron carbide by pyrolysis of boric acid/1, 2, 3 propanetriol condensation product. *Chem. Lett.*, (6):691-2, 1985.

72. YAREL, H.L. Recent developments in the structural crystallography of boron and the higher borides. In: EMIN, D.; ASELAGI, T.; BECKEL, C.L.; HOWARD, J.A.; WOOD, C. *Boron-rich solids*. New York, American Institute of Physics, 1986. p.97-108. (AIP Conference Proceedings, 140).
73. ZACHARIASEN, W.H. The precise structure of orthoboric acid. *Acta Crystallogr.*, 7:305-11, 1954.