

DETERMINAÇÃO DE CARBONO LIVRE EM CARBETO DE BORO, VIA ÚMIDA

Fábio Branco Vaz de Oliveira (\*), Humberto Gracher Riella (\*\*)

(\*) aluno de mestrado pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/SP

(\*\*) Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP

RESUMO

No presente trabalho estudou-se uma técnica para determinação do teor de carbono livre presente em carbeta de boro. Esta consiste no tratamento da amostra de pó do carbeta com mistura sulfocrômica, à quente, para oxidação do carbono livre presente. Efetua-se então a circulação dos gases formados por soluções de hidróxido de bário de concentrações conhecidas e por titulação determina-se a quantidade remanescente de hidróxido em solução. Por meio de cálculos convenientes, obtém-se a quantidade de carbono livre inicialmente presente nas amostras, e estes resultados foram aqui avaliados.

DETERMINATION OF FREE CARBON IN BORON CARBIDE, WET METHOD

ABSTRACT

In this paper a technique for the determination of free carbon in boron carbide was studied. This technique consists in the treatment of the carbide samples with hot sulfocromic mixture, to the free carbon oxidation. The released gases are then circulated in barium hydroxide solutions, whose concentrations are previously determined and by titration the remain quantity of hydroxide in solution is determined. From convenient calculations the amount of free carbon present initially in the samples is then obtained, and these results are here evaluated.

## 1. Introdução

Dadas as características que lhe são conferidas pela covalência de suas ligações, o carbeta de boro ( $B_4C$ ) é utilizado na indústria em aplicações onde dureza, resistência à abrasão e alto ponto de fusão são, dentre outras, características desejáveis. Devido ao alto conteúdo de boro em sua molécula (80 % em átomos), também encontra aplicação como precursor de outros compostos de boro. Haletos, nitretos, boretos metálicos, boro elementar e hidretos são alguns deles, cada um dos quais com propriedades de interesse na indústria química (1). Esta outra característica da molécula de carbeta de boro é também aproveitada na área nuclear, pois o boro 10, um isótopo do boro existente na razão de 19 % da quantidade total de boro presente na natureza, possui excelentes propriedades à absorção de nêutrons. Aliada às suas propriedades físicas, esta característica possibilita o uso do carbeta de boro como material de controle em reatores nucleares de potência (1; 2).

A despeito destas propriedades, entretanto, problemas existem quanto à fabricação de peças pelas vias convencionais como compactação e sinterização. As fortes ligações covalentes existentes entre os átomos dificultam os processos termicamente ativados de difusão e portanto a densificação por sinterização mesmo em temperaturas logo abaixo do ponto de fusão (3 - 5). Outros problemas, como perda de boro em temperaturas próximas de 2000°C e a decomposição peritética do carbeta à 2250°C são também fatores limitantes (4). A presença de impurezas oriundas do processo de fabricação também prejudica a densificação das peças (6), sendo o carbono livre, uma delas.

O carbono livre, mesmo presente em pequenas quantidades, tem efeito deletério sobre propriedades do carbetto de boro como, por exemplo, resistência mecânica, resistência à fratura e sinterabilidade (6; 7). Além de ter efeito de desativação sobre a densificação (6), altera as propriedades físico-químicas do carbetto e em aplicações nucleares suspeita-se que interaja com os materiais de revestimento das pastilhas (8). O conhecimento da quantidade de carbono associado ao boro na estrutura da molécula, determinado pela diferença entre a quantidade de carbono total e a quantidade de carbono livre, é de interesse no estudo da estrutura cristalina e estequiometria do carbetto (9). Por essas razões considera-se relevante a utilização de uma técnica para sua determinação.

Dada a sua importância, vários são os autores que se preocuparam em estabelecer técnicas para a consecução deste objetivo, todos frizando principalmente suas vantagens em relação às outras propostas (8 - 12). O presente trabalho atém-se à técnica que tem por princípio a oxidação do carbono livre à CO ou CO<sub>2</sub> por ação da mistura sulfocrômica.

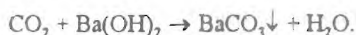
## 2. Procedimento Experimental

Para a realização dos ensaios foram utilizadas amostras de pó de carbetto de boro F-1200 da ESK. Pesou-se quantidades sempre inferiores a 3 g do mesmo em balança analítica com precisão de 3 casas decimais, introduzindo-as no interior de um balão de fundo redondo com capacidade de 500 ml. O aquecimento e agitação do material, no balão, foram feitos por meio de uma chapa aquecedora agitadora magnética, até a temperatura de 100°C. A mistura sulfocrômica foi adicionada por gotejamento lento à partir de um funil de separação de capacidade de 400 ml. É importante a manutenção do aquecimento e da agitação do sistema, para uma maior homogeneização e desprendimento dos gases formados. Estes por sua vez foram borbulhados em 2 traps sucessivos que continham em seu interior soluções de hidróxido de bário, previamente aferidas. Após 1 hora, decorrida desde o início da reação, recolheu-se alíquotas dos dois traps lavadores. Procedeu-se então à titulação com ácido clorídrico, previamente aferido por solução padronizada de carbonato de sódio, anotando-se os volumes consumidos. Por meio destes resultados e através de transformações convenientes obteve-se a quantidade de carbono livre presente nas amostras de carbetto de boro.

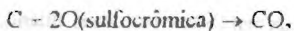
As soluções ou reagentes aqui utilizados foram todos preparados e aferidos conforme procedimentos padronizados (14). A execução da prova em branco, ou seja, determinação por volumetria ácido-base da concentração da solução dos traps lavadores, é necessariamente feita antes da realização dos ensaios. Tempos de reação superiores à 1 hora mostraram ter pouca influência nos resultados finais (7). Foi necessário o isolamento do sistema, fundamental para se evitar riscos de contaminação por gases provenientes do ambiente, por meio de vedações convenientes.

## 3. Princípio do Método

O cálculo da quantidade de carbono livre presente em uma amostra de carbetto de boro é feito com base na diferença de massa existente entre o hidróxido de bário antes e depois da reação. A técnica tem como princípio a formação do carbonato de bário por reação do hidróxido com o CO<sub>2</sub>, representada pela equação:



Pela análise da equação acima, e lembrando que:



a massa de carbono que reagiu pode ser dada em função da massa de gás carbônico liberada na reação pela relação abaixo:

$$M_{CO_2} = 14,2667 M_C \text{ (I)}$$

Deduzindo-se uma equação para o cálculo da porcentagem de carbono livre chegou-se à:

$$\%C_{\text{livre}} = \frac{0,6005}{m_{an}} \cdot N_{HCl} \cdot f_{HCl} \cdot \Delta V \text{ (II)}$$

onde  $\Delta V$  é a diferença entre os volumes titulados,  $N_{HCl}$  e  $f_{HCl}$  são a normalidade e o fator do ácido, respectivamente.

#### 4. Resultados e Discussões

Da análise de 8 amostras do mesmo lote de pó foram obtidos os resultados em termos de porcentagem de carbono livre dados na tabela abaixo:

Tabela 1- Resultados obtidos pela análise das amostras de carbetos de boro F-1200 da ESK.

Amostra nº	% C livre
01	1,4213
02	1,3637
03	1,1081
04	1,2606
05	1,4247
06	1,2206
07	1,3437
08	1,2937

que nos fornece 1,3050% como valor médio, desvio padrão igual a 0,1076 % e erro presumível da média de 0,0381%. Este resultado confirma o fato mencionado por alguns autores com relação às imprecisões desta técnica (8 - 12).

Um dos problemas mais comuns apresentados pelos métodos via úmida que se utilizam de substâncias altamente oxidantes é a oxidação de parte do carbono combinado na molécula de  $B_4C$ . O  $CO_2$  total obtido, portanto, não provém somente do carbono livre, superestimando-se assim os resultados (10). Quando utilizou-se de mistura de  $KIO_3$  e  $H_3PO_4$  para o ataque estima-se que 90 % do carbetos de boro seja oxidado, enquanto que o uso de sulfocrômica dissolve pequena quantidade (11). Segundo SCHULZ e SCHNEIDER (12), o ataque ao carbetos de boro quando realizado por mistura de ácido nítrico e clorato de potássio, mesmo após 6 horas de reação sob aquecimento não dissolve quantidades apreciáveis deste material. Estes autores se utilizaram também de técnicas de microscopia óptica para a realização deste ensaio. Um método apresentado por MEERSON e SAMSONOV (15) contorna o problema da dissolução com base na diferença existente entre a taxa

de oxidação de carbono livre e carbetos de boro em meio líquido e no fato de que a taxa de oxidação deste último não é função do tempo de reação. Pelo exposto até aqui torna-se interessante para o pesquisador o conhecimento das propriedades do carbetos de boro frente ao ataque de ácidos e álcalis (1; 16).

Outros métodos comumente utilizados e de interesse são a combustão controlada e a difração de raios-X. O primeiro método, padronizado para determinação do carbono livre presente nas amostras de SiC pelas normas DIN 51075, quando aplicado à amostras de  $B_4C$  apresenta o inconveniente de oxidar parte do mesmo a  $B_2O_3$  (10), não sendo portanto recomendada a sua utilização neste caso. Com relação ao segundo, BEAUVY e ANGERS (9) descrevem uma técnica que toma por base a relação entre as intensidades dos picos de difração correspondentes ao carbono e ao carbetos, aplicadas a amostras com no máximo 4% em peso de carbono livre. Segundo estes autores, o sucesso da técnica está condicionado à estrutura de cristalização do carbono, que deve estar na forma de grafite. BOUGOIN et alii. (8) fornecem outros requisitos indispensáveis à obtenção de bons resultados, sendo eles a homogeneidade na distribuição das fases pela amostra e grãos orientados aleatoriamente e suficientemente largos para facilitar a detecção. Apesar dos bons resultados, a precisão do método recai nas obtidas pelos métodos via úmida. SCHWETZ (10) frisa alguns aspectos negativos dos métodos de difração, como por exemplo o fato de ser necessário um longo período de tempo para a obtenção de resultados. A incapacidade de diferenciação entre carbono grafite e nitreto de boro hexagonal, uma impureza presente de maneira freqüente nas amostras, e a presença de carbono grafite na forma não hexagonal, são outros fatores que limitam o uso desta técnica.

O uso de técnicas que se utilizam da via úmida, face às considerações acima, não fica de todo descartado. No entanto, compete ao pesquisador um estudo mais aprofundado das mesmas para que sejam minimizadas possíveis fontes de erro.

## 5. Conclusão

O método aqui estudado apresentou resultados em conformidade com outras determinações de carbono livre realizadas pela mesma via (7). É um método de execução simples, que se utiliza de equipamentos comuns de laboratório (vidraria), não havendo a necessidade do uso de equipamentos mais sofisticados e caros. Os reagentes envolvidos na determinação são usualmente baratos, encontrados facilmente no mercado, e de fácil preparação e aferição. Estes são fatores favoráveis à sua aplicação. Melhorias como controle de tempo, temperatura e aquecimento mais homogêneo do recipiente de reação, dentre outras, foram algumas das implantadas (13). Isto permitiu uma maior precisão nos resultados face aos anteriormente obtidos. Estudos posteriores serão conduzidos no sentido de minimizar as possíveis fontes de erro do método e estender a aplicabilidade do mesmo a análises de quantidades mais representativas de amostras.

## 6. Referências

- (1) LIPP, A., Boron Carbide. Production, Properties, Application, *Technische Rundschau ESK*, nº7, p.39-43, 1966.
- (2) BYRON, E.S., Boron Materials. In: ANDERSON, W.K. & THEILACKER, J.S., *Neutron Absorber Materials for Reactor Control*. Naval reactors. Division of Reactor Development, USAEC, p.171-404, 1962.

- (3)SCHWETZ, K.A. & GRELNER, W., *Journal of the Less-Common Metals*, v.82, p.37-47, 1981.
- (4)KUZENKOVA, M.A. et alii, *Journal of the Less-Common Metals*, v.67, p.217-223, 1979.
- (5)MELO, F.C.S. et alii, *Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p.322-327, 1990.
- (6)GRABCHUK, B.L.&KISLYI,P.S.,Sintering of Boron Carbide Containing Small Amounts of Free Carbon. Trad. para o inglês de *Poroshkovaya Metallurgiya*, v.7, n.151, p. 27-31, 1975.
- (7)VEGA, O. et alii, *Anais do Congresso Brasileiro de Química*, Porto Alegre, 1988.
- (8)BOUGOIN, M. et alii, *Journal of the Less-Common Metals*, v.117, p.215-223, 1986.
- (9)BEAUVY, M. & ANGERS, R., *Journal of the Less-Common Metals*, v.80, p.227-233, 1981.
- (10)SCHWETZ, K.A. & HASSLER, J., *Journal of the Less-Common Metals*, v.117, p.7-15, 1986.
- (11)KITANARA, S. et alii, Method of Determining Free-Carbon in Boron Carbide. Trad. para o inglês de *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, v.34, p.339-343, 1958.
- (12)SCHNEIDER, H. & SCHULZ, B., *Journal of Nuclear Materials*, v.83, p.322-323, 1989.
- (13)OLIVEIRA, F.B.V. & RIELLA, H.G., *Relatório Interno Copesp R47000040023470*, 1994.
- (14)MORITA, T.& ASSUMPTÃO, R.M.V., *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. Edit. Edgard Blücher.
- (15)MEERSON, G.A. & SAMSONOV, G.V., *Zavod.Lab.*, v.16, n.50, p.1423-1428. In: SCHWETZ, K.A. & HASSLER, J., *ibid.*.
- (16)KOSOLAPOVA, T., *Carbides*, Plenum Press, New York, 1971.