

ANÁLISE DE PEÇAS CILÍNDRICAS DE ALUMINA-CARBETO DE BORO PELA TÉCNICA DE AUTO-RADIOGRAFIA COM NÊUTRONS

Fábio Branco Vaz de Oliveira^{*}, Reynaldo Pugliesi^{*}, Marcos L.G. Andrade^{*}, Humberto Gracher Riella^{**}

^{*} Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN - SP
Rua do Matão, Travessa R n^o 400, Cidade Universitária/USP
CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: fabio@net.ipen.br

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

RESUMO

No presente trabalho, foi verificada as mudanças na composição química das pastilhas de alumina-carbeto de boro sinterizadas. Partindo-se dos materiais compactados a 300 MPa, e posteriormente sinterizados em temperaturas de 1500°C, 1600°C, 1700°C, por tempos de 1, 2 e 3 horas, a determinação da perda de massa ocorrida em cada uma das condições foi realizada. Estes resultados foram correlacionados com aqueles apresentados pelas análises das micrografias obtidas em microscópio óptico com analisador de imagens, e com os resultados de difratometria de raios-X. A auto-radiografia com nêutrons das pastilhas sinterizadas foi utilizada em auxílio à verificação de possíveis mudanças estruturais nas mesmas, principalmente as relacionadas ao carbeto de boro, sendo uma técnica viável ao estudo.

INTRODUÇÃO

A possibilidade de interação química entre os materiais constituintes das pastilhas do veneno queimável alumina-carbeto de boro é um fato a ser considerado quando da sua fabricação. As temperaturas utilizadas na etapa de sinterização podem contribuir para a ocorrência do fenômeno, pouco estudado até então. Este fato pode limitar a utilização de temperaturas elevadas, pois altera a integridade física e química do sistema.

Em todos os trabalhos realizados com o objetivo de se explicar o fenômeno, o mecanismo de reação direta entre alumina e carbeto de boro foi sempre descartado, dada a impossibilidade termodinâmica de sua ocorrência [1]. Reações químicas envolvendo estes materiais devem ocorrer na presença de um catalisador, identificado em alguns trabalhos como sendo o carbono, presente eventualmente no sistema como impureza proveniente do próprio carbeto de boro, do aglomerante ou do material dos cadinhos utilizados para a sinterização [1, 2]. Os materiais identificados como prováveis produtos de reação são, neste caso, os carboboretos de alumínio. Em todos os mecanismos é proposta também a formação de monóxido ou dióxido de carbono, responsável pela remoção de parte da massa das pastilhas.

Mecanismos de reação mais complexos, envolvendo a formação de produtos intermediários, os oxicarbeto e subóxidos de alumínio, são fornecidos por outros autores, apesar de não serem específicos para o estudo do sistema alumina-carbeto de boro [1, 3, 4, 5]. A formação de carbeto de alumínio, dos oxicarbeto e subóxidos de alumínio seria a responsável pela eliminação de parte da quantidade de alumínio presente no sistema, pois estes são voláteis nas temperaturas de sinterização aqui utilizadas.

O presente trabalho pretende contribuir para o estudo destes fenômenos, viabilizando para tanto a técnica da auto-radiografia com nêutrons [6]. Esta pode ser aqui aplicada, particularmente no estudo das transformações sofridas pelo carbeto de boro, pois podemos aproveitar as propriedades absorvedoras do boro para tal verificação.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados para a realização da parte experimental deste trabalho foram: alumina APC 2011 (Alcoa), carbeto de boro F-280 (ESK), com diâmetro médio de partícula da ordem de 44 a 53 microns, álcool polivinílico PVA Mowiol (Hoechst), água destilada.

À carga contendo pó de alumina previamente moído, foi adicionada quantidade de álcool polivinílico e carbetto de boro, ambos na proporção de 1,5 % em peso com relação a quantidade de alumina, e quantidade suficiente de água destilada, de modo a manter apropriado o valor de viscosidade da mistura a ser atomizada. Os pós obtidos foram então compactados na pressão de 300 MPa, por prensagem uniaxial em prensa KOMAGE KHA300. As pastilhas cilíndricas assim obtidas foram sinterizadas em forno ASTRO, sob atmosfera inerte de gás hélio, nas temperaturas de 1500°C, 1600°C e 1700°C, por tempos de 1, 2 e 3 horas. Após esta etapa, foram determinadas as densidades das pastilhas, por método geométrico. As perdas de massa foram então determinadas por diferença entre as medidas tomadas antes e depois da sinterização e, através destes valores, puderam ser construídas as curvas de perda de massa relativa em função da temperatura. O exame das superfícies das pastilhas foi então conduzido por meio de microscopia óptica com análise de imagens, em equipamento da LECO. Por difratometria de raios-X foi verificada a presença de novos materiais no sistema, possíveis produtos de reação entre seus constituintes. Em auxílio a esta verificação, procedeu-se então ao uso da técnica da auto-radiografia com nêutrons. Para tanto, utilizou-se um arranjo experimental instalado no canal de irradiação 08 do reator nuclear de pesquisas IEA-R1. As pastilhas foram irradiadas com um feixe de nêutrons térmicos (3×10^6 n/cm²) em um firme contato com o detector de traços nucleares (SSNTD) CR-39. Os produtos de reação nuclear $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, induzem danos no detector. Mediante um ataque químico adequado (com solução de KOH 30%) e à 70°C, forma-se, no detector, traços que são visíveis em um microscópio óptico comum. O conjunto destes traços forma uma imagem bidimensional da distribuição dos átomos ou aglomerados de boro na pastilha, que estão situados a aproximadamente 3µm da sua superfície.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores de perda de massa das pastilhas na sinterização encontram-se na Figura 1.

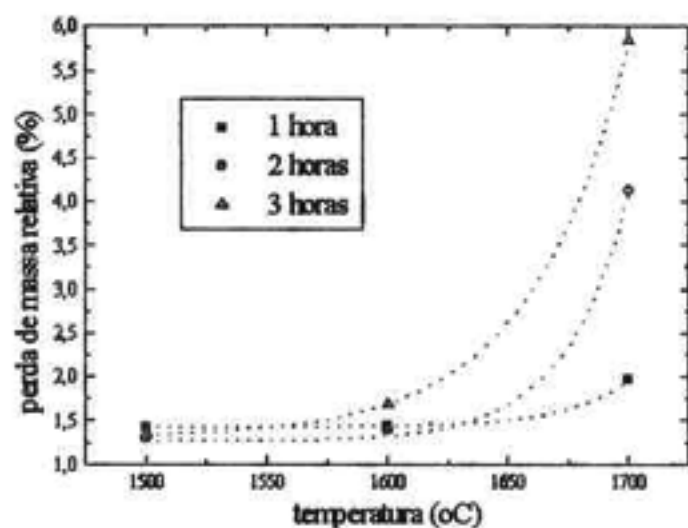


Figura 1. Perda de massa relativa das pastilhas.

Estas foram calculadas através da seguinte equação:

$$\Delta m_r = \left(\frac{m_v - m_s}{m_v} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

onde m_v é a massa da pastilha no estado verde (antes da sinterização), e m_s é a massa da pastilha após a sinterização.

De maneira geral observa-se que as perdas de massa relativas tendem a aumentar com o aumento dos tempos e temperaturas de sinterização. Como hipótese inicial para a explicação do fenômeno poder-se-ia mencionar a decomposição térmica do aglomerante presente nas pastilhas. Entretanto, em determinadas condições de sinterização, principalmente nas mais severas, estes valores são superiores à própria concentração do mesmo no sistema, indicando que outros materiais contribuam para tanto, como a alumina e o carbetto de boro. A participação destes materiais em reações que envolvam perda de massa é uma outra hipótese sugerida, e que será aqui discutida.

O exame das micrografias das superfícies das pastilhas, dadas nas figuras abaixo, evidencia que, quando a sinterização foi conduzida em temperaturas de 1700°C por tempos de 2 e 3 horas, não puderam mais ser identificadas as estruturas correspondentes ao carbetto de boro. Nas Figuras 2 e 3 tem-se o aspecto genérico de uma superfície de pastilha sinterizada, semelhante nas demais condições de sinterização. A visualização das partículas de carbetto, nestes casos, é bem nítida.

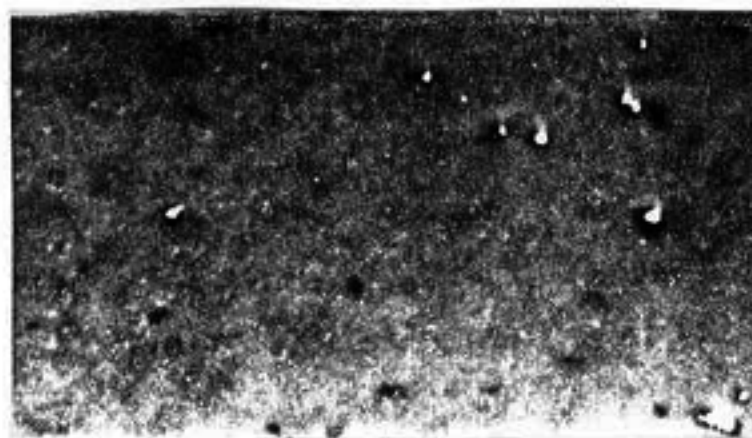


Figura 2. Micrografia de superfície de pastilha sinterizada, 1500°C, 2 horas (50X).

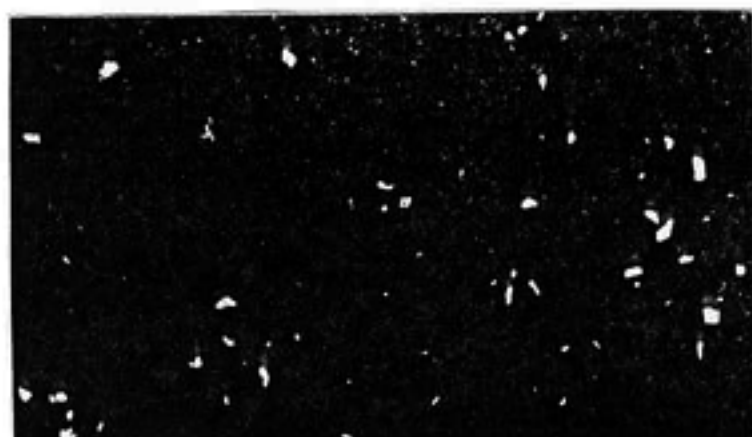


Figura 3. Micrografia de superfície de pastilha sinterizada, 1600°C, 3 horas (50X).

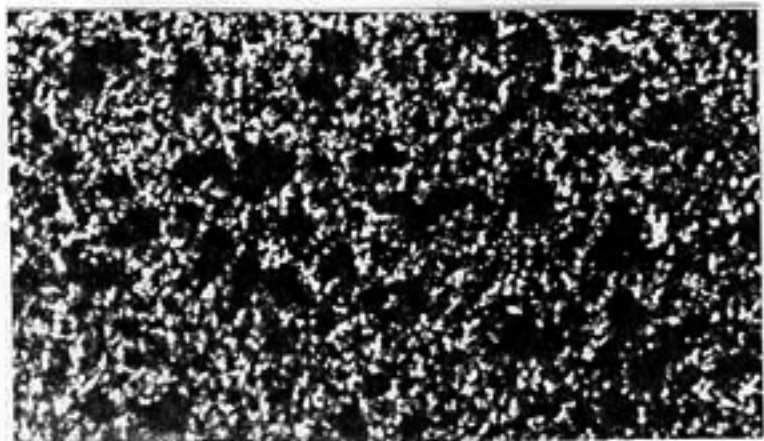


Figura 4. Micrografia de superfície de pastilha sinterizada, 1700°C, 2 horas (50X).

Portanto, pode ser concluído que o carbetto de boro participa também das transformações químicas ocorridas no sistema, pois transformações físicas do referido material nesta temperatura não ocorrem, conforme pode ser observado no diagrama de fases B-C [7]. O fenômeno da progressiva perda de carbetto de boro com o aumento de temperatura, observado principalmente naquelas próximas de 1700°C, foi estudado por RADFORD [1]. A perda de massa devida à perda de alumina também deve ocorrer, dado que, nestas condições, seu valor é superior à soma das concentrações relativas de carbetto e aglomerante.

A simples verificação visual das pastilhas por microscopia pode levar a crer que todo o carbetto de boro tenha sido removido do sistema. Entretanto, alguns trabalhos sugerem que o mesmo se transforme, por reação química, em carboboretos ou outro material, que permanece presente na pastilha. Se todo o boro do sistema fizer parte deste novo material, o mesmo obviamente deve estar presente, mesmo nas pastilhas sinterizadas nestas condições. Aproveitando-se da elevada absorção de nêutrons deste elemento, lançou-se mão do uso da técnica da auto-radiografia destas pastilhas. A presença do boro pode ser então detectada, fornecendo também a localização e configuração geométrica da nova fase no sistema.

As fotografias da lâmina impressa com as imagens da radiografia realizadas nas pastilhas sinterizadas são fornecidas nas Figuras 5 a 8. Observa-se, por comparação com as Figuras 2 e 3, que as partículas de carbetto de boro aparecem constituídas por aglomerados bem definidos de pequenos pontos.

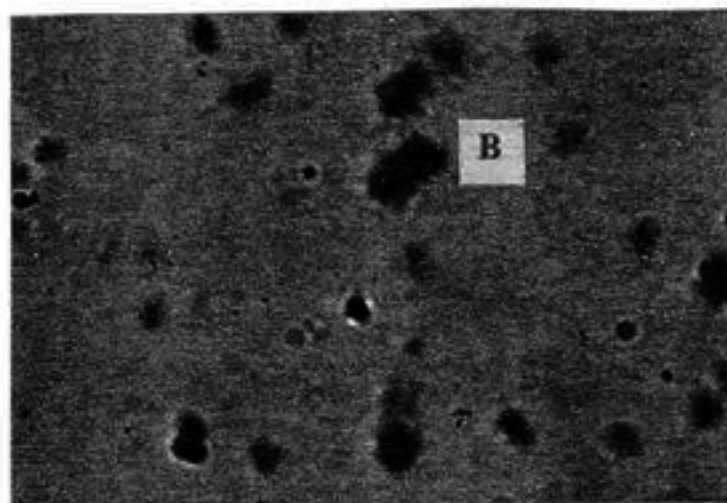


Figura 5. Fotografia dos traços do detector de nêutrons CR-39 de superfície de pastilha sinterizada a 1500°C por 1 hora (60 X).

Pode ser observada a presença destes “aglomerados de pontos” em todas as superfícies examinadas, e os mesmos são tanto mais nítidos quanto menos severas foram as condições de sinterização utilizadas. Em pastilhas sinterizadas a 1700°C, por 1 hora, ainda é possível uma visualização nítida destes aglomerados. Em tempos acima deste valor, a radiografia não revelou estruturas semelhantes, confirmando as alterações detectadas pelos outros métodos.

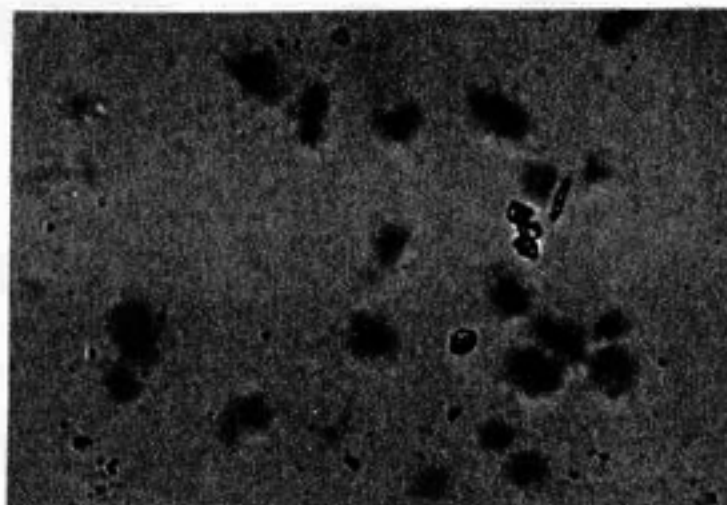


Figura 6. Fotografia dos traços do detector de nêutrons CR-39 de superfície de pastilha sinterizada a 1500°C por 2 horas (60 X).

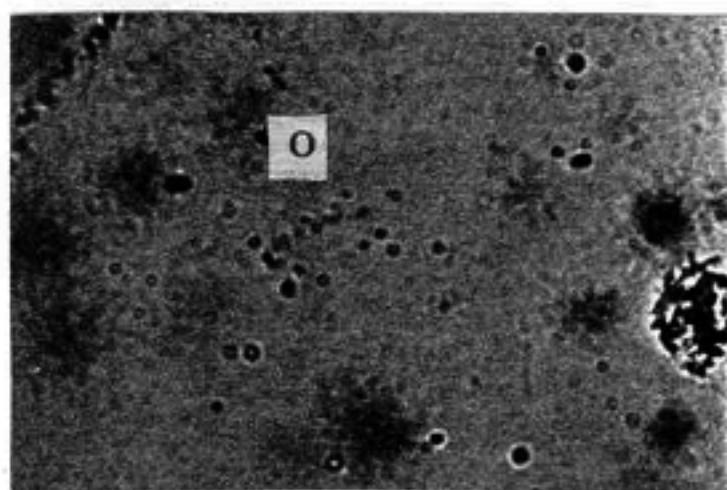


Figura 7. Fotografia dos traços do detector de nêutrons CR-39 de superfície de pastilha sinterizada a 1600°C por 2 horas (60 X).

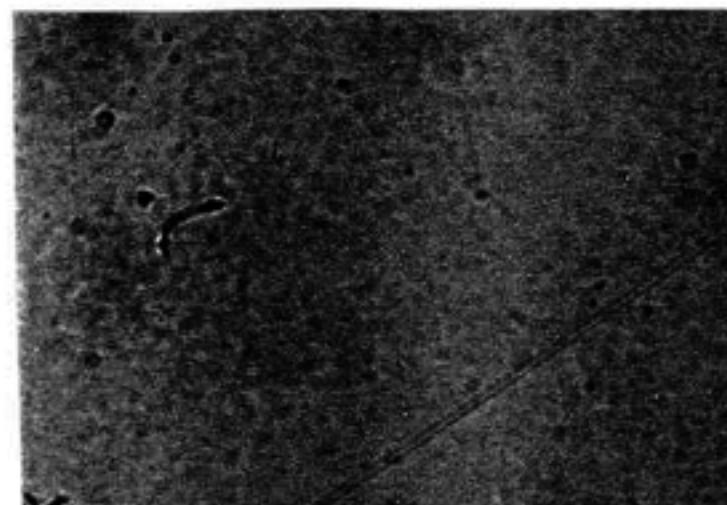


Figura 8. Fotografia dos traços do detector de nêutrons CR-39 de superfície de pastilha sinterizada a 1700°C por 1 hora (60 X).

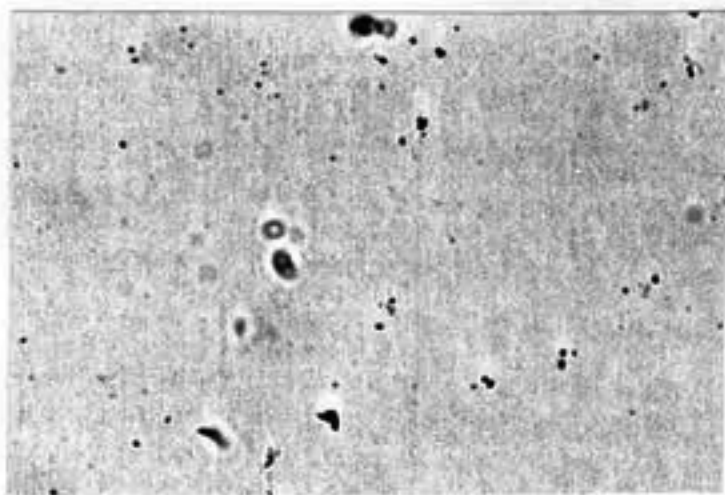


Figura 9. Fotografia dos traços do detector nêutrons CR-39 de superfície de pastilha sinterizada a 1700°C por 2 horas (60 X).

Os aglomerados relacionados ao carbeto de boro estão indicados com a letra B, enquanto que as impurezas ou o boro proveniente da própria placa encontram-se indicadas com a letra O.

A não existência de aglomerados na superfície da pastilha sinterizada por 2 horas a 1700°C, juntamente com a presença de uma configuração mais espalhada dos pontos, menos concentrada, pode indicar o início de alguma transformação. Este resultado foi confirmado por análise de difratometria de raios-X. A total ausência de estruturas semelhantes a ambos os tipos acima citados pode indicar até mesmo a eliminação total do boro do sistema, como observado na radiografia de pastilha sinterizada a 1700°C por 3 horas.

Com base somente nos resultados da autorradiografia, podemos sugerir um possível caminho para as transformações sofridas pelo carbeto de boro. Inicialmente, em temperaturas logo abaixo de 1700°C, haveria a formação de suficiente quantidade de determinado material, por exemplo, um carboboreto ($Al_8B_4C_7$ [2] ou $AlB_{24}C_4$ [3], este não sendo identificado nas análises de difração de raios-X) ou um composto que, posteriormente, com aumento de temperatura e tempo de sinterização, fosse eliminado progressivamente do sistema, por ser volátil, ou por se ter ultrapassado o seu ponto de ebulição, nesta condição. A pesquisa deste material nos sistemas Al-B-O-C, que possua tais propriedades, encontra-se em fase de conclusão [8].

CONCLUSÃO

O uso da autorradiografia com nêutrons das pastilhas de alumina-carbeto de boro pode ser utilizada em auxílio à visualização das transformações químicas ocorridas na etapa de sinterização, principalmente as relativas ao carbeto de boro. Sendo que a quantidade de carbeto deve permanecer dentro de determinado valor, para a manutenção do valor de concentração de boro-10 dentro de certos limites, especificados para cada pastilha, a utilização de qualquer condição, que leve à sua remoção progressiva do sistema, deve ser evitada. Sob determinadas condições, a detecção ou visualização de produtos de transformação torna-se impossível pelas técnicas de microscopia e difração de

raios-X. Isto limita a pesquisa de mecanismos de reação que expliquem estes fenômenos. Por meio da utilização da autorradiografia, pode ser inferido que o carbeto se transforma quimicamente em temperaturas entre 1600°C e 1700°C. Na temperatura de 1700°C, dada a progressiva ausência de estruturas identificadas nas radiografias como pertencentes a este material, pode-se concluir que, realmente, o boro seja eliminado progressivamente das pastilhas, fato este que pode ser resultante da progressiva evaporação ou decomposição do novo composto do qual faz parte. Descartam-se aqui, portanto, os mecanismos de reação que envolvam a formação de espécies contendo boro estáveis nesta temperatura.

REFERÊNCIAS

- [1] Radford, K.C., *Sintering $Al_2O_3-B_4C$ Ceramics*, Journal of Materials Science, v.18, p. 669-678, 1983.
- [2] Claudio, A.E.L. et alii, *Efeito da Adição de B_4C na Sinterabilidade da Alumina*, Anais do 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1991.
- [3] Halverson, D.C. et alii, *Processing of Boron Carbide-Aluminium Composites*, Journal of the American Ceramic Society, v.72, nº5, p.775-780, 1989.
- [4] Cox, J.H. and Pidgeon, L.M., *An Investigation of Aluminium-Oxygen-Carbon System*, Canadian Journal of Chemistry, v.41, p.671-683, 1963.
- [5] Jeffrey, G.A. and Slaughter, M., *The Crystal Structure of Aluminium Tetroxycarbide*, Acta Crystallographica, v.16, p.177-184, 1963.
- [6] Pugliesi, R e Andrade, M.L., *Características da Imagem Neutronográfica para Filmes com Emulsões Duplas e Simples*. Anais do III Encontro Nacional de Aplicações Nucleares-ENAN, Águas de Lindóia, 1995.
- [7] Massalsky, B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, v.1, 2.ed, 1992.
- [8] Oliveira, F.B.V., *Estudo do Processo de Fabricação de Pastilhas de Alumina-Carbeto de Boro*, Dissertação de Mestrado IPEN-CNEN, 1996.

Abstract: in the present work the boron carbide-alumina sintered pellets chemical composition and physical changes was investigated, by the neutronradiography technique. The green pellets obtained by compaction in the 300MPa pressure was then sintered in temperatures and times varying between 1500 to 1700°C and 1 to 3 hours, respectively. The mass loss of the pellets determination was carried out, and the results was related to that obtained by micrographies and X-ray analysis patterns examination. A relevant contribution to this search was brought by the neutronography. Boron neutron absorbance was utilized to verifying the hipotesis of your depletion of the system, in very severes conditions of sintering.