

EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA DENSIFICAÇÃO DE PASTILHAS DE B_4C

EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON THE DENSIFICATION OF B_4C PELLETS

R. G. Gomide(*), M. Durazzo(**) e H. G. Riella(**)

(*) Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP

(**) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

RESUMO

O boro tem sido extensivamente utilizado em sistemas de controle e segurança de diversos tipos de reatores nucleares. Na maioria das aplicações o composto utilizado é o carbetto de boro na forma de pastilhas sinterizadas.

O B_4C com composição próxima à estequiométrica demonstra pequena tendência à densificação durante a sinterização na ausência de pressão. Sendo assim, iniciando-se um programa de desenvolvimento para obtenção de pastilhas sinterizadas de B_4C com densidade superior a 70% da densidade teórica, o objetivo deste trabalho foi o estudo dos parâmetros de compactação e, posteriormente, da influência da temperatura de sinterização na densificação deste material.

O ensaio dilatométrico indicou que para este tipo de pó (F 1200 ESK) a sinterização inicia-se a 1760°C. Os testes de sinterização demonstraram que pastilhas com densidades de até 92% da densidade teórica podem ser obtidas.

ABSTRACT

Boron is largely used in several types of nuclear reactors control and safety systems. In the majority of these applications sintered boron carbide pellets are used.

Near stoichiometric B_4C hardly densifies during pressureless sintering. As a starting point of an overall program to produce > 70% TD B_4C pellets pressing parameters have been studied for further study of the influence of sintering temperature in the densification of this ceramic material.

Dilatometric analyses show that sintering starts at 1760°C for the F 1200 ESK-type boron carbide powders. Moreover, the sintering experiments show that up to 92% TD pellets can be obtained.

1. - INTRODUÇÃO:

Os reatores nucleares geram energia através da fissão de átomos de ^{235}U por neutrons térmicos. Em cada fissão são gerados de 2 a 3 novos neutrons que fissionarão novos átomos de ^{235}U , resultando numa reação em cadeia. Para o controle desta reação em cadeia é necessário o controle do número de neutrons disponíveis para novas reações de fissão, sendo este controle realizado através da inserção de materiais absorvedores de neutrons no núcleo do reator. Os materiais absorvedores para esta função geralmente encontram-se em componentes mecânicos do reator (barras de controle e segurança) que são inseridos e retirados no núcleo com o objetivo de diminuir ou aumentar o fluxo de neutrons, permitindo o controle do nível de potência ou o desligamento do reator em casos de emergência.

Os materiais que, atualmente, tem maior aplicação como absorvedores para controle de reatores PWR são o B_4C e a liga Ag-In-Cd. O B_4C é particularmente atraente devido à sua elevada seção de choque de absorção de neutrons, seu baixo custo relativo e sua baixa atividade após irradiação (1).

Devido, à alta intensidade das ligações covalentes presentes no B_4C , que dificultam a mobilidade atômica, observam-se dificuldades na densificação deste material durante a sinterização, sendo necessárias elevadas temperaturas, próximas ao ponto de fusão (2.450°C). Esta desvantagem pode ser minimizada através da utilização de aditivos que diminuem a temperatura de sinterização (2,3). Contudo, no caso de utilização nuclear, a especificação das pastilhas de B_4C restringe o emprego destes aditivos (4).

Através de um programa conjunto entre o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e a Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP), iniciou-se o desenvolvimento do processo de obtenção de pastilhas sinterizadas de B_4C para utilização como absorvedor de neutrons em reatores nucleares. Tendo em vista as dificuldades observadas na sinterização deste material, o objetivo deste trabalho é o estudo dos parâmetros de compactação e da influência da temperatura de sinterização na densificação de pastilhas de B_4C , procurando-se obter pastilhas sinterizadas com densidades superiores a 70% da densidade teórica ($D.T. = 2,52 \text{ g/cm}^3$).

2. - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

O pó de B_4C utilizado neste trabalho foi importado da ESK - Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, República Federal da Alemanha. A tabela I resume as propriedades químicas e físicas deste pó, confrontando-as com as especificadas.

A distribuição granulométrica deste pó, apresentada na figura 1, demonstra que o tamanho médio das partículas é de aproximadamente 4μ e 90% das partículas são inferiores a 8μ .

O Fluxograma da figura 2 apresenta a seqüência de operações utilizadas no processamento do pó. No processamento do pó foram analisadas três variáveis combinadas; o teor de aglomerante, pressão de compactação e temperatura de sinterização. O teor de aglomerante, no caso álcool polivinílico (PVA), variou de 1 a 5% em peso; a pressão de compactação de 2 a 4 tf/cm^2 e, finalmente, a temperatura de sinterização de 2.000 a 2.230°C .

TABELA I - Características químicas e físicas do pó de B₄C.

Características	ESK	Especificação
B total	77,6%	76,5 - 81,00%
B + C	99,6%	mín. 98,00%
B ₂ O ₃	0,01%	máx. 0,20%
¹⁰ B	20,01 at%	19,75 ± 0,3 at%
F	3 ppm	máx. 25 ppm
Cl	13 ppm	máx. 75 ppm
Ca	0,021%	máx. 0,3%
Fe	0,053%	máx. 1,0%
H ₂ O	66 ppm	-----
Dens. Solta	0,4 g/cm ³	-----
Dens. de Part.	2,49 g/cm ³	-----

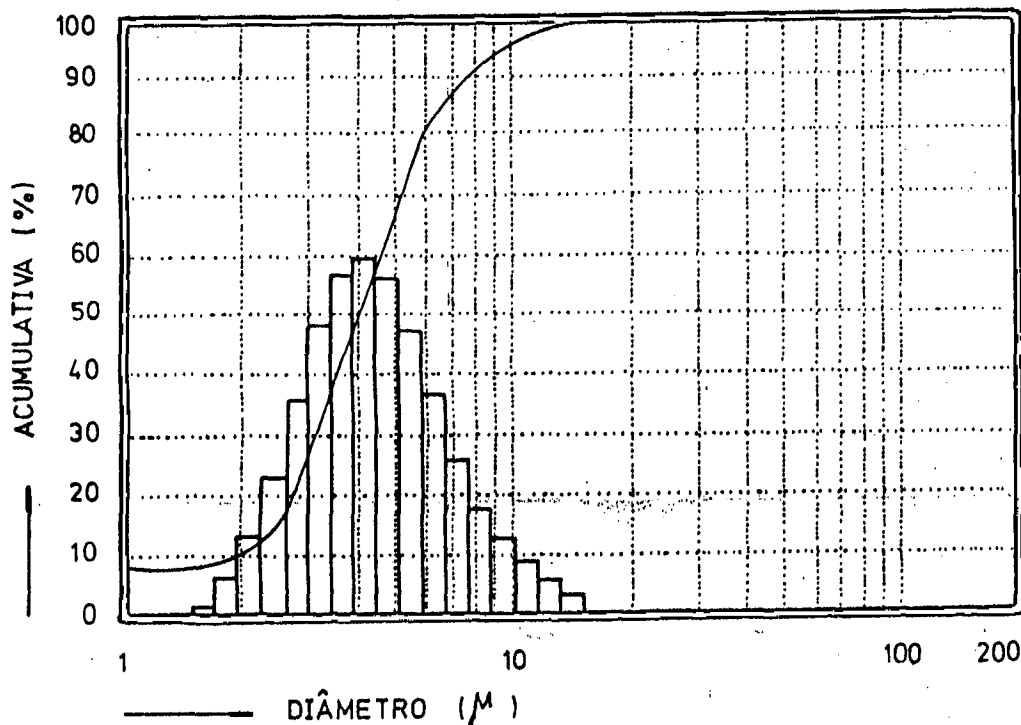


FIGURA 1 - Distribuição Granulométrica do pó de B₄C.

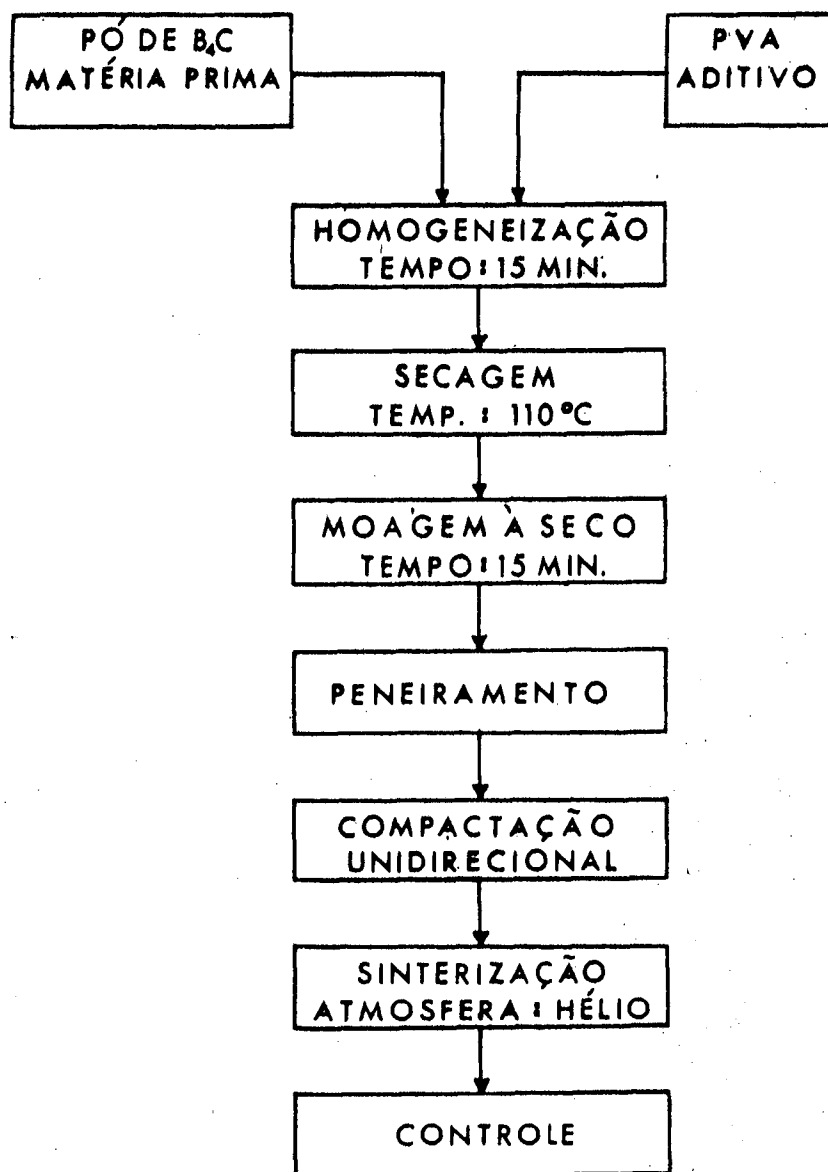


FIGURA 2 - Sequência de operações utilizadas no processamento do pó de B₄C.

A adição do aglomerante foi realizada a úmido num homogeneizador tipo Túbula, modelo T2C, com posterior secagem à 110°C por 1 a 2 horas, seguindo-se uma moagem a seco por 15 minutos.

O pó obtido foi compactado unidirecionalmente utilizando-se uma prensa hidráulica de ação simples e matriz flutuante. A lubrificação foi efetuada utilizando-se estearato de zinco. Após a compactação foi realizado um controle dimensional das pastilhas obtidas, determinando-se geometricamente as densidades a "verde".

A sinterização foi realizada em um forno resistivo da marca ASTRO, modelo 1000-3580-FP20. O aquecimento foi monitorado por um pirômetro óptico marca Minolta, modelo Land Cyclops P2. A atmosfera de sinterização foi de hélio e o tempo de sinterização foi de 1 hora.

Utilizando-se o método hidrostático (5), foram determinadas as densidades das pastilhas sinterizadas, permitindo inclusive, a determinação das frações volumétricas de poros abertos e fechados.

3. - RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na etapa de compactação notou-se que pastilhas com teores de PVA inferiores a 3% em peso apresentaram baixa resistência mecânica, evidenciada pela desagregação das bordas e liberação de pó durante o seu manuseio. Pressões de compactação superiores a 3,5 tf/cm² não resultaram em aumentos significativos nas densidades à verde obtidas. Com base nestes resultados, apresentados na figura 3, conclui-se que o teor adequado de PVA é de 3% em peso, mínimo para a obtenção de pastilhas verdes com resistência ao manuseio satisfatória, e a pressão de compactação adequada é de 3,5 tf/cm². Nestas condições foram obtidas pastilhas com densidade à verde da ordem de 58% da densidade teórica (D.T.=2,52 g/cm³), que posteriormente foram sinterizadas.

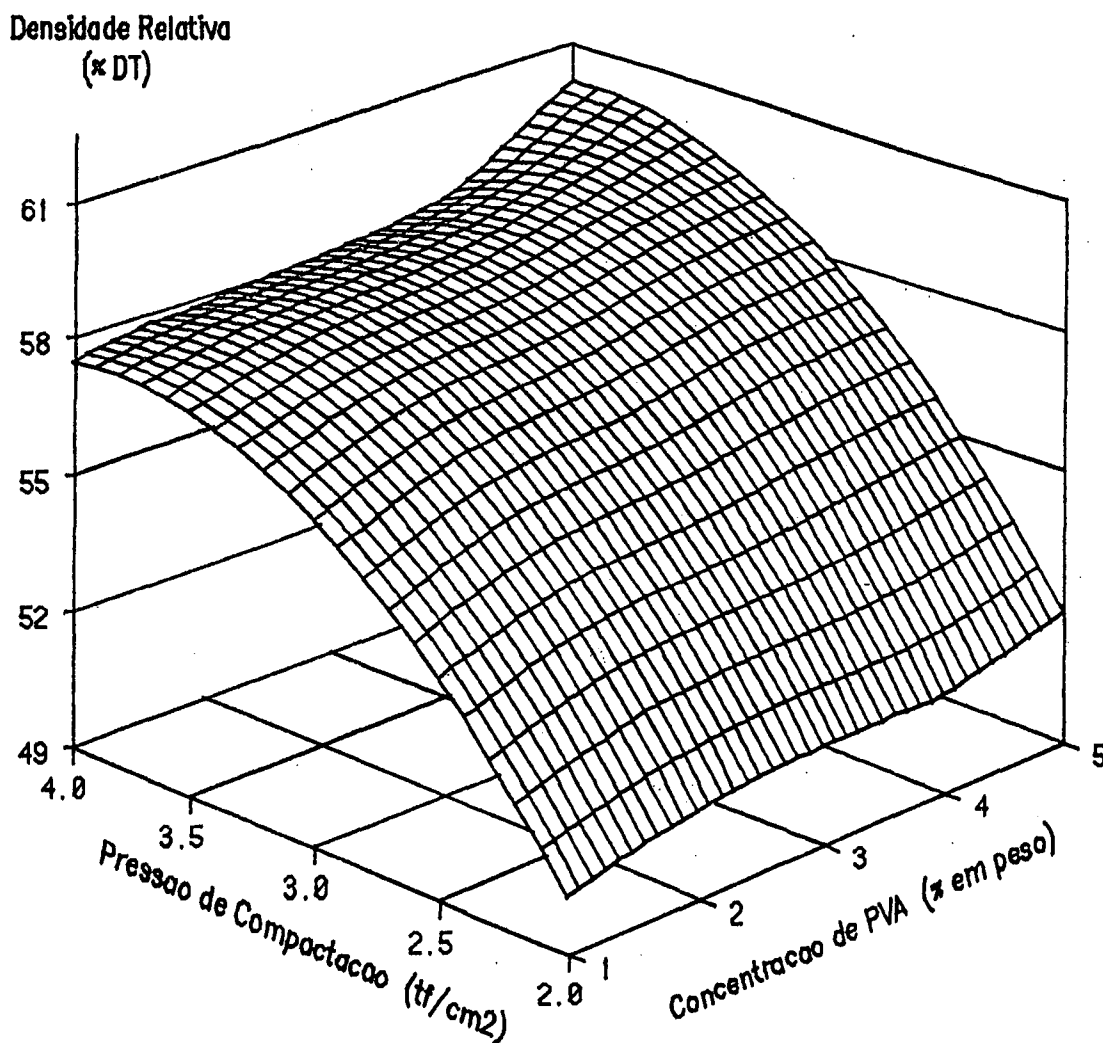


FIGURA 3 - Resultados obtidos nos testes de compactação de B₄C.

Para o teor de aglomerante constante e igual a 3% em peso a curva relacionando a densidade a verde (Dv) e a pressão de compactação (P) pode ser expressa pela equação:

$$Dv = 21,943 + 20,136.P - 2,774.P^2$$

Onde: Dv é dado em % da densidade teórica,

P é dado em tf/cm^2 .

Um teste dilatométrico em pastilhas obtidas nestas condições demonstrou que a densificação inicia-se a 1760°C com uma taxa de retração linear de 3 a 5% até 2000°C , indicando que até esta temperatura a densificação é praticamente desprezível (2,0 a 2,5% DT). Com base neste teste definiu-se, neste trabalho, 2000°C como a temperatura mínima nos testes de sinterização.

A figura 4 apresenta a variações das densidades obtidas após a sinterização em função da temperatura. Constatou-se que a especificação de densidade de 70% da densidade teórica ($1,76 \text{ g/cm}^3$) pode ser atingida através da sinterização a 2110°C por 1 hora. Esta curva demonstrou que pode-se atingir densidades bastante elevadas (da ordem de 93% da densidade teórica) através da sinterização a 2230°C por 1 hora.

Densidade Relativa
(% DT)

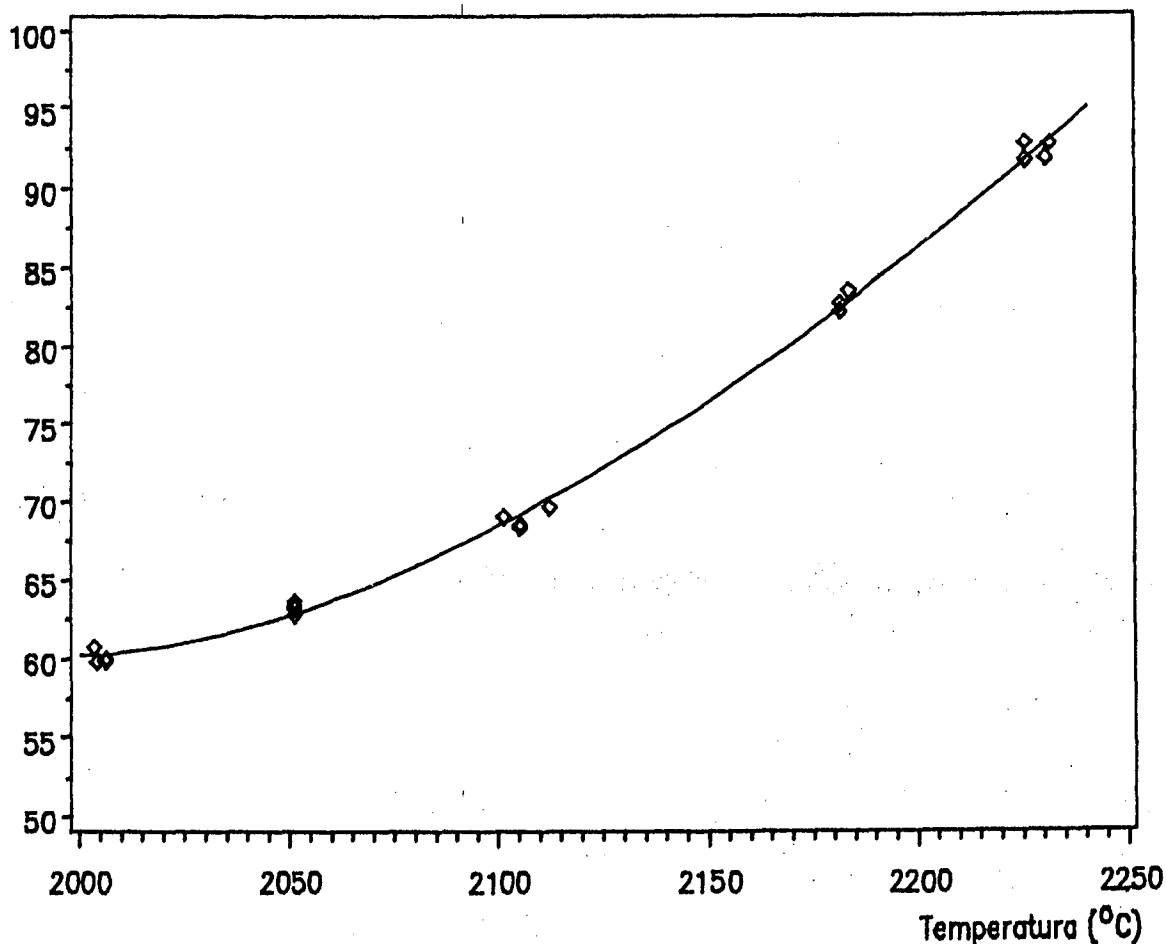


FIGURA 4 - Densificação de pastilhas de B_4C em função da temperatura de sinterização.

A figura 5 apresenta as variações das frações volumétricas das porosidades aberta e fechada presentes nas pastilhas de B_4C sinterizadas em função

da temperatura de sinterização. Estas curvas de porosidade demonstram o comportamento típico para materiais cerâmicos (6).

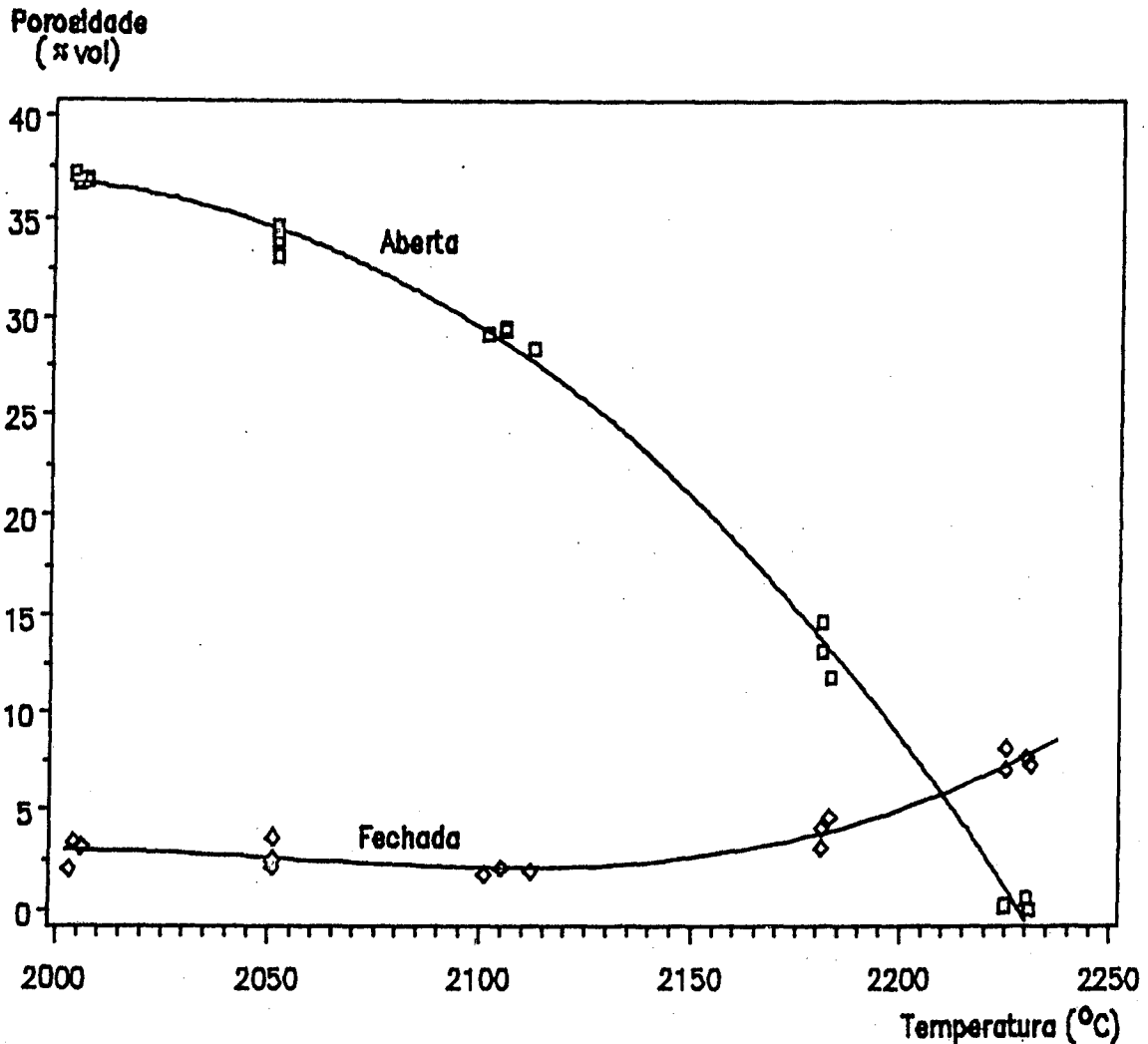


FIGURA 5 - Porosidade residual em função da temperatura de sinterização.

Nota-se nestas curvas que até temperaturas de sinterização de 2210°C (87% DT) a porosidade é predominantemente aberta, invertendo-se a predominância acima desta temperatura. Em temperaturas suficientemente elevadas (2230°C) a fração volumétrica de poros abertos é praticamente nula, da ordem de 0,3%.

Embora a especificação para pastilhas sinterizadas de B₄C não determine as suas características microestruturais, atualmente encontram-se em estudo os parâmetros de processo que influenciam o tamanho de grãos e as características da porosidade residual.

4 - CONCLUSÕES:

Considerando-se o tipo de pó de B₄C utilizado, o processamento adotado e com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- As pastilhas contendo 3,0% em peso de aglomerante e compactadas com pressão de 3,5 tf/cm², resultando numa densidade relativa a verde da ordem de 58% (1,46 g/cm³), representam as considerações ideais do pó e de compactação, respectivamente.
- A especificação da densidade para as pastilhas de B₄C sinterizadas (70% da densidade teórica) pode ser atendida através de compactação a frio e posterior sinterização a 2110°C por 1 hora. Densidades relativas de 93% podem ser atingidas utilizando-se 2230°C.
- A porosidade residual após a sinterização é predominantemente aberta para temperaturas de até 2210°C, invertendo-se a situação acima desta temperatura, quando a predominância passa a ser de poros fechados. À temperatura de sinterização de 2230°C a fração volumétrica de poros abertos é praticamente nula.

5. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. MURGATROYD R.A. and KELLY B.T.; " Technology and Assessment of Neutron Absorbing Materials ", Atomic Energy Review, 15, 1, 1977.
2. SCHWETZ and GRELLNER; " The influence of Carbon on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide " Journal of the Less Common Metals, 82, 1981, 37.
3. BOUCHACOURT M. and THEVENOT F.; " Pressureless Sintering of Boron Carbide with an Addition of Polycarbosilane ", Journal of Materials Science, 20, 1985, 1237.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS; "Standard Specification for Nuclear-Grade Boron Carbide Pellets ", ASTM C 751-75.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS; " Materiais Refratários-Determinação da Massa Específica Aparente, Massa Específica Aparente da Parte Sólida, Absorção de Água, Porosidade Aparente e Total " ABNT NBR 6220.
6. VOLLATH D. em " Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry.", supplement volume C 4 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, N.Y., Tokio 1984).