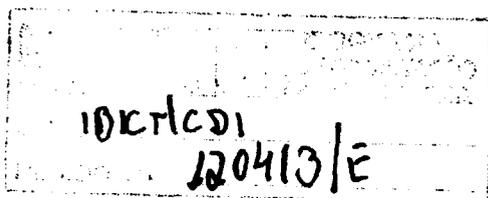


INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE
BORO EM SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO, DESTINADOS À
CONSTRUÇÃO DE DETECTORES DE NÊUTRONS

MARIA HELENA DE OLIVEIRA SAMPA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Laércio Antonio Vinhas

INIS Input

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

REG : 4389-3
TESES 88

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE
BORO EM SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO, DESTINADOS À
CONSTRUÇÃO DE DETECTORES DE NÉUTRONS**

MARIA HELENA DE OLIVEIRA SAMPA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Laércio Antonio Vinhas

SÃO PAULO
1988

1636

À minha mãe,

Ao Carlos

Aos meus filhos Carlos,

Norberto e João Thiago.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Laércio Antonio Vinhas, orientador desta Tese;

Ao Dr. Wanderley de Lima, Chefe do Departamento de Aplicação na Engenharia e Indústria (TE);

Ao Eng^o Antonio Carlos G. Castagnet, do IPEN - CNEN/SP;

Ao Dr. Roberto Fulfaro, Diretor da Diretoria de Aplicação de Técnicas Nucleares;

Ao Dr. Fausto Walter de Lima, do IPEN-CNEN/SP;

Ao Dr. Claudio Rodrigues, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP);

Ao Eng^o José Mauro Vieira, do Departamento de Aplicação na Engenharia e na Indústria (TE);

Ao Eng^o Homero E.B. Pérez, Coordenador do projeto Detectores Nucleares;

A todos os amigos do TE e em especial a Adelina Miranda, Cláudio Szulak, Dora de C.R. Poli, Héctor Carlos C. Rocca, Maria Cristina R. Yamasaki, Maria da Conceição Pereira, Maria Isabel Levit, Silvia R. Salvador, Wilson A.P. Calvo e Wilson Bruzúnga.

Ao Dr. Eddy Segura Pino, do Departamento de Processamento (TP);

A Dra. Idalina Vieiro Aoki, da Escola Politécnica da USP;

A Yoko Sato de Araújo e Malvino Bassoto da Orwee Química S.A.;

Ao Wilson Eisi Yamasaki e a Renata A.L. Capuzzi, da Akzo Ltda.;

*À minha família, em especial ao Carlos e aos meus
pelo carinho e estímulo;*

*A todos que, diretamente ou indiretamente contribu
para a concretização deste trabalho.*

*Meus sinceros agradecimentos e gratidão
pela orientação, auxílio, amizade e esti
mulo constante recebidos durante a
execução deste trabalho.*

Desenvolvimento do processo de deposição eletroforética de boro em substratos de alumínio destinados à construção de detectores de nêutrons.

MARIA HELENA DE OLIVEIRA SAMPA

RESUMO

O desenvolvimento da tecnologia nuclear autônoma no país tornou necessária a construção de detectores de radiação nacionais para substituir os detectores importados, dentre os quais os detectores de nêutrons com depósito de boro.

Por esta razão, desenvolveu-se o processo de deposição eletroforética de boro em substratos de alumínio, de grandes superfícies, destinados à construção de detectores de nêutrons.

Após a definição e otimização dos parâmetros do processo, realizaram-se deposições de ^{10}B em cilindros que foram utilizados como eletrodos em câmaras de ionização compensada e não compensada à radiação gama e em detectores proporcionais.

Os protótipos das câmaras de ionização foram projetados, construídos e montados no Departamento de Aplicação na Engenharia e Indústria (TE) do IPEN e submetidos a testes de caracterização no reator IEA-R1 e atenderam satisfatoriamente as especificações técnicas do projeto.

The development of the process of electrophoresis deposition of the boron on aluminum substrate to be used in the construction of neutron detectors.

MARIA HELENA DE OLIVEIRA SAMPA

ABSTRACT

The development in the country of autonomous nuclear technology made it necessary to construct radiation detectors to substitute the imported ones among others the boron lined neutron detectors.

For this reason was developed the process of boron electrophoresis deposition on aluminum substrate of large area for use in the construction of these neutron detectors.

After the definition and optimization of the parameters involved in the process, depositions of ^{10}B were made on cylinders to be used after wards as electrodes in gamma compensated and non-compensated ionization chambers and in proportional detectors.

Prototypes of ionization chambers were designed, built and mounted in the Department of Application for Engineering and Industry (IE) of Nuclear Energy Research Institute (IPEN) belonging to the National Atomic Energy Commission (CNEN).

Submitted to characterization tests at IPEN's IEA-R1 reactor, they satisfied fully the technical specifications of the project.

Í N D I C E

	Pag.
 <u>CAPÍTULO 1</u>	
INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação e objetivos	1
1.2. Detectores de nêutrons com depósito de boro..	4
1.2.1. Considerações Gerais	4
1.2.2. A reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$	6
1.2.3. Câmaras de ionização	10
1.2.4. Detectores proporcionais	15
1.3. Propriedades do boro e do alumínio	18
1.3.1. Características físicas e químicas do boro	18
1.3.2. Características físicas do alumínio ..	20
1.4. Métodos de deposição de boro em substratos me tálicos para uso em detectores de nêutrons ..	23
 <u>CAPÍTULO 2</u>	
CONSIDERAÇÕES SOBRE A DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA E O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS	32
2.1. O método de deposição eletroforética	32

2.1.1. Introdução	32
2.1.2. Formação da dupla camada elétrica	32
2.1.3. A influência da adsorção de íons no fenômeno eletrocinético	37
2.1.4. A deposição eletroforética	39
2.1.4.1. Considerações Gerais.....	39
2.1.4.2. Distribuição granulométrica do material a ser depositado.	41
2.1.4.3. Preparação da suspensão	41
2.1.4.4. O meio de dispersão	43
2.1.5. Conceitos de velocidade eletroforética.	44
2.1.6. O rendimento eletroforético	48
2.1.7. Vantagens da deposição eletroforética	49
2.1.8. Aplicações da eletroforese	50
2.2. Métodos para tratamento de superfícies metálicas	52
2.2.1. Limpeza mecânica	56
2.2.2. Desengraxamento	58
2.2.2.1. Desengraxamento com solventes orgânicos	59
2.2.2.2. Desengraxamento alcalino	61
2.2.2.3. Desengraxamento emulsionante.	62
2.2.2.4. Desengraxamento eletrolítico.	63
2.2.2.5. Desengraxamento por ultrassom.....	63
2.2.3. Decapagem	64
2.3. Tratamento da superfície de alumínio	64
2.3.1. Considerações gerais	65

2.3.2. Desengraxamento com solventes orgânicos	67
2.3.3. Desengraxamento alcalino	68
2.3.4. Decapagem ácida	70
2.4. Aderência da camada depositada	73

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL	78
3.1. Materiais e Métodos	78
3.1.1. Equipamentos utilizados	78
3.1.2. Materiais e reagentes	80
3.1.3. Procedimento experimental para a realização dos testes	81
3.1.3.1. Preparação da superfície metálica	83
3.1.3.2. Preparação da suspensão de boro	86
3.1.3.3. A deposição eletroforética ..	88
3.1.4. Determinação do rendimento da camada de boro depositada	90
3.2. Definição dos parâmetros básicos de deposição.	91
3.2.1. Introdução	91
3.2.2. Projeto e construção do sistema de deposição	92
3.2.3. Escolha do material do ânodo	94
3.2.4. Controle de qualidade da superfície do substrato de alumínio	96
3.2.5. Distribuição granulométrica do boro...	98
3.2.6. Escolha do meio de dispersão	99

3.2.7. Escolha do eletrólito	103
3.2.8. Velocidade de agitação da suspensão..	105
3.2.9. Distância entre os eletrodos	106
3.2.10 Temperatura de suspensão	106
3.3. Otimização dos parâmetros para a deposição de boro por eletroforese	107
3.3.1. Variação da diferença de potencial entre os eletrodos	107
3.3.2. Variação do tempo de deposição	112
3.3.3. Variação da concentração do eletrólito.	112
3.3.3.1. Verificação da contaminação na camada de boro pelo eletrólito adicionado na suspensão.	117
3.3.4. Medidas do potencial zeta	
3.3.5. Variação da concentração de boro na suspensão	122
3.4. Características do depósito de boro	124
3.4.1. Características físicas do depósito de boro	124
3.4.2. Verificação da aderência da camada de boro depositada no substrato de alumínio	125
3.4.3. Verificação da uniformidade da camada de boro depositada no substrato do alumínio	127
 <u>CAPÍTULO 4</u>	
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	129

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES 137

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 139

ÍNDICE DAS FIGURAS

nº	Nome	Pág.
1.1	Secção de choque para a reacção $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ em função da energia dos nêutrons	7
1.2	Câmara de ionização não compensada à radiação gama (CTNC)	11
1.3	Câmara de ionização compensada à radiação gama (CIC)	13
1.4	Detector proporcional com depósito de boro	17
1.5	Radioatividade residual em ligas de alumínio após a irradiação com nêutrons	21
2.1	Esquema da dupla camada elétrica ao redor de uma partícula carregada negativamente, e seus respectivos potenciais	36
2.2.	Efeito do pH no ataque de uma liga de alumínio com 99,0% de pureza, por compostos alcalinos e ácidos	67
2.3.	Taxa de remoção do alumínio de uma liga em função da concentração de NaOH, para vá-	

	rias temperaturas	69
3.1	Fotografia da superfície do alumínio 50 S no estado original antes do tratamento mecânico e químico.....	85
3.2	Fotografia da superfície do alumínio 50 S após o jateamento com areia de distribuição granulométrica entre 45 μm e 53 μm	85
3.3	Fotografia da superfície do alumínio 50 S após o tratamento mecânico e de <u>desengraxe</u> mento e decapagem	86
3.4	Sistema para a deposição de boro em substratos de alumínio	87
3.5	Arranjo experimental para a deposição de boro nas paredes internas de cilindros de alumínio	89
3.6	Distribuição granulométrica das partículas de boro	100
3.7	Fotografia do depósito de boro no substrato de alumínio obtido com a utilização de álcool etílico como meio de dispersão	102
3.8	Rendimento de deposição em função da dife-	

	rença de potencial entre os eletrodos, para uma concentração de 20 ppm de cloreto de magnésio e diferentes temperaturas de deposição	108
3.9	Rendimento de deposição em função da diferença de potencial entre os eletrodos, para uma concentração de 40 ppm de cloreto de magnésio e diferentes tempos de deposição	109
3.10	Rendimento de deposição em função da diferença de potencial entre os eletrodos para uma concentração de 60 ppm de cloreto de magnésio e diferentes tempos de deposição.	110
3.11	Rendimento de deposição em função da diferença de potencial entre os eletrodos, para uma concentração de 80 ppm de cloreto de magnésio e diferentes tempos de deposição	111
3.12	Rendimento de deposição em função da concentração de cloreto de magnésio, para um tempo de deposição de 10 minutos	113
3.13	Rendimento de deposição em função da concentração de cloreto de magnésio, para um tempo de deposição de 15 minutos	114

3.14	Rendimento de deposição em função da <u>con</u> centração de cloreto de magnésio, para um tempo de deposição de 20 minutos	115
3.15	Rendimento de deposição em função da <u>con</u> - centração de cloreto de magnésio, para um tempo de deposição de 30 minutos	116
3.16	Sistema para medidas do potencial zeta ...	120
3.17	Rendimento de deposição em função da <u>con</u> - centração de boro na suspensão	123
3.18	Fotografia de uma deposição de boro com <u>ca</u> mada uniforme	124
3.19	Fotografia de uma deposição de boro com <u>ca</u> mada irregular	125
4.1	Fotografia dos cilindros com deposição de boro-10 e que foram utilizados como eletro- dos em câmaras de ionização para detecção de nêutrons	135
4.2	Fotografia dos cilindros com deposição do boro-10 e isoladores cerâmicos utilizados na construção das câmaras de ionização pa- ra detecção de nêutrons	136

4.1 Parâmetros para deposição de boro, pelo método de eletroforese, em substratos de alumínio

134

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O desenvolvimento de uma tecnologia nuclear autônoma no país tornou necessária a construção de detectores de radiação nacionais para substituir os detectores importados.

Essa necessidade se tornou mais premente, em razão das restrições impostas pelo mercado internacional na venda de equipamentos e materiais de interesse nuclear aos países não signatários do Tratado de Não Proliferação de Armas Nucleares.

Visando atender as necessidades do país quanto aos detectores de radiação, de uso nos campos de controle de reatores, proteção radiológica, medicina e indústria foi criado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), dentro do Departamento de Aplicação na Engenharia e na Indústria (TE), um grupo de pesquisa cuja finalidade é desenvolver uma tecnologia nacional para a produção de detectores, com a finalidade de tornar o país auto suficiente nesse campo de atividade.

Os detectores de radiação são essenciais em todos os campos da energia nuclear, e os detectores de nêutrons, entre outros empregos, são essenciais para a operação dos reatores nucleares.

As câmaras de ionização compensada e não compensada à radiação gama e os detectores proporcionais com depósito de boro, são utilizados para medir fluxo de nêutrons térmicos.

A maioria das câmaras de ionização compensada e não compensada à radiação gama, existente no país são importadas e já estão em uso há um tempo relativamente longo, e logo terão que ser substituídas por novas unidades. Este é o caso das câmaras instaladas no reator IEA-R1.

Para a construção das câmaras de ionização e detectores proporcionais com depósito de boro, há necessidade de se dominar a tecnologia de deposição de boro em substratos metálicos com grandes dimensões.

A deposição de boro em substratos metálicos utilizados como componentes nos detectores de nêutrons, é conhecida nos países onde a tecnologia nuclear está avançada como por exemplo nos Estados Unidos da América, França, Canadá, Alemanha, mas a literatura existente sobre o assunto é muito restrita e incompleta.

A tecnologia de deposição de boro em grandes superfícies não é divulgada, e existem na literatura escassos trabalhos onde são mostrados alguns dados de deposição em placas e cilindros metálicos com pequenas áreas superficiais.

Por essa razão, para possibilitar ao grupo de pesquisa mencionado construir câmaras de ionização compensada e não compensada à radiação gama e detectores proporcionais com boro, foi necessário desenvolver um método de deposição de boro em substratos de alumínio.

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi o de desenvolver o método de deposição de boro por eletroforese em substratos de alumínio, de grandes superfícies, permitindo sua utilização na construção de detectores de nêutrons.

No decorrer do capítulo é realizada uma descrição dos detectores de nêutrons com depósito de boro e uma revisão geral sobre os métodos de deposição encontrados na literatura.

No capítulo 2 são apresentadas considerações sobre o método de deposição eletroforética e o tratamento das superfícies metálicas.

A descrição das várias etapas do processo de obtenção de um depósito de boro em substratos de alumínio, desde o tratamento da superfície metálica até a avaliação da qualidade do depósito é apresentada no capítulo 3. Nesse capítulo são também mostrados os experimentos realizados para se determinar os parâmetros ótimos de deposição de boro por eletroforese, que permitem a obtenção de depósitos com as especificações necessárias para uso em detectores de nêutrons utilizados no controle de reatores nucleares.

Os resultados são discutidos no capítulo 4 e finalmente as conclusões são apresentadas no capítulo 5.

1.2. DETECTORES DE NÊUTRONS COM DEPÓSITO DE BORO

1.2.1. Considerações Gerais

A detecção da radiação está baseada na interação desta com a matéria que constitui o detector. No caso de partículas carregadas, a interação ocorre, predominantemente, por dois processos de excitação e de ionização, induzidos diretamente pelas partículas primárias, enquanto que para os raios gama a detecção é efetuada mediante os efeitos fotoelétrico, Compton e produção de pares, nos quais a ionização e a excitação são induzidas indiretamente. ⁽⁶⁴⁾

Os nêutrons, não sendo ionizantes, são detectados por meio da ionização gerada pelas partículas carregadas produzidas nos processos de interação dos nêutrons com o detector. Esses processos são os seguintes: ⁽⁵⁵⁾

a) reação induzida por nêutrons na qual a radiação resultante torna possível a detecção, como exemplos têm-se as reações (n,α) , (n,p) , (n,γ) e $(n,\text{fissão})$;

b) reação na qual o núcleo resultante é radioativo e o seu decaimento fornece informações sobre o fluxo de nêutrons que induziram a radioatividade;

c) espalhamento elástico de nêutrons, no qual a partícula que recua é susceptível de ser detectada.

Desse modo, os sistemas de detecção de nêutrons consistem de um material cuja interação com os nêutrons ocorre por meio de qualquer um dos processos citados, associado a um sistema de detecção convencional.

A eficiência de um detector de nêutrons é definida como a fração dos nêutrons incidentes cuja interação com o detector resulta numa contagem e esta depende do tamanho e forma do detector e da direção de incidência dos nêutrons.⁽⁶⁴⁾

Quando da escolha dos materiais que serão utilizados na construção de um detector de nêutrons, outros fatores devem ser considerados como: a secção de choque de reação, a quantidade do material alvo que deve ser efetivamente utilizado, a radioatividade residual do detector após a sua irradiação com nêutrons, o tempo de resposta do detector, sua resistência mecânica e durabilidade.

Os nêutrons produzidos num reator ou emitidos por fontes de $^{241}\text{Am-Be}$, $^{124}\text{Sb-Be}$ e ^{252}Cf , são sempre acompanhados de radiação gama com intensidade relativamente alta, proveniente dos produtos de fissão, da ativação de materiais e da desintegração gama. Em razão disto, a escolha da reação a ser utilizada em um detector de nêutrons deve ser tal que permita discriminar esses raios gama no processo de detecção.⁽⁴³⁾

As reações mais comuns usadas em detectores de nêutrons que monitoram o fluxo de nêutrons de um reator são: a reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, nas câmaras de ionização e detectores proporcionais com boro, a reação de fissão do ^{235}U , nas câmaras de fissão, e o decaimento beta de alguns radioisótopos que se tornaram ativos após a irradiação com nêutrons, utilizado por exemplo nos detectores "Self-Powered".⁽⁵⁷⁾

Nos detectores gasosos as partículas carregadas

produzidas na reação entre um nêutron e o núcleo alvo causam a ionização desse gás. Os íons produzidos quando coletados dão origem a um sinal elétrico.

Em alguns casos, a multiplicação de íons no gás é usada para aumentar o número de íons provenientes de cada evento, e estes são coletados como um pulso elétrico ou na forma de uma corrente contínua.

Os detectores de pulso são mais sensíveis do que as câmaras de corrente de ionização e estas são mais sensíveis que os detectores "self-powered".

Nos detectores de pulso, que empregam as reações $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, fissão do ^{235}U , ou $^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$, a taxa de contagem é proporcional ao fluxo de nêutrons e a discriminação para a radiação gama é baseada na altura de pulsos.

Esses detectores são usados em canais de partida de reatores; quando da utilização desses canais o fluxo de nêutrons é reduzido e o fluxo de radiação gama é relativamente alto.

1.2.2. A reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$

A reação provavelmente mais utilizada para a conversão de nêutrons térmicos em partículas detectáveis, é a reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$.

O isótopo boro-10 que constitui 19,61% do boro natural possui uma alta secção de choque para nêutrons térmicos, em torno de 3840 barns, e apresenta uma dependência sim-

ples com a energia, da forma $1/v$, para um grande intervalo de energia dos nêutrons, como mostra a figura 1.1. (43)

O boro-10 tem as vantagens de não ser tóxico e nem radioativo; é separado do boro natural, podendo atingir, na prática um grau de enriquecimento em concentração de até 98%.

Algumas características físicas e químicas desse elemento podem ser vistas no item 1.3.1.

A reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ tem a vantagem de poder ser utilizada para a detecção de nêutrons na presença de um alto fluxo de radiação gama, uma vez que as partículas alfa liberadas são muito mais ionizantes do que os raios gama e portanto, produzem pulsos de maior amplitude permitindo a utiliza-

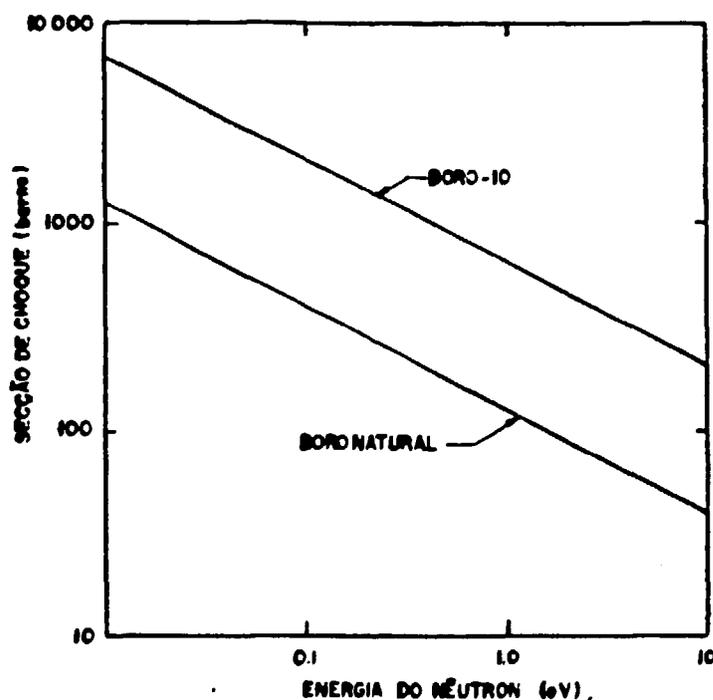
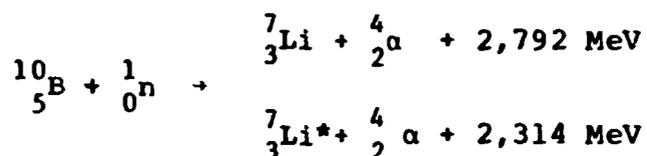


Figura 1.1. Secção de choque para a reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ em função da energia dos nêutrons.

ção de uma discriminação conveniente para evitar a detecção dos raios gama. (55)

A reação pode ser representada da seguinte forma:



onde o produto da reação o ${}_{3}^{7}\text{Li}$ pode ser formado no estado fundamental (Q da reação igual à 2,792 MeV) ou no estado excitado (Q = 2,314 MeV), emitindo um raio gama de 0,48 MeV ao se desexcitar.

As energias totais das duas partículas produzidas nas reações são respectivamente 2,792 MeV e 2,314 MeV e a tabela 1.1 mostra as energias das duas partículas após a indução da reação com nêutrons térmicos. (91)

Tabela 1.1 Energia das partículas formadas nas reações de nêutrons térmicos com ${}_{5}^{10}\text{B}$.

Reação	Energia Cinética total MeV	Energia da partícula alfa MeV	Energia do núcleo do eixo MeV
${}_{5}^{10}\text{B}(n, \alpha)$	2,792	1,778	1,014
${}_{5}^{10}\text{B}(n, \alpha \gamma)$	2,314	1,474	0,840

As porcentagens relativas de ocorrência das duas reações variam em função da energia dos nêutrons que induzem a reação como pode ser observado na tabela 1.2 onde os nêutrons térmicos produzem 93,3% das reações no estado excitado e somente 6,7% no estado fundamental. ⁽⁹¹⁾

Tabela 1.2 Porcentagens de ocorrências das reações em função da energia dos nêutrons

Reação	Térmicos	30 keV ± 10 keV	110 keV ± 15 keV	160 keV ± 15 keV
$^{10}\text{B}(r, \alpha)$	6,7%	7,2%	7,7%	8,4%
$^{10}\text{B}(r, \alpha \gamma)$	93,3%	92,8%	92,3%	91,6%

A reação $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ é utilizada para vários sistemas de detecção, e entre eles pode-se citar as câmaras de ionização, os detectores proporcionais, cintiladores e emulsões nucleares.

A seguir, serão fornecidas algumas características de construção e funcionamento de alguns detectores gasosos que utilizam a reação com boro para a detecção de nêutrons térmicos, e embora esses detectores possam ser conduzidos em várias formas, a mais comumente encontrada é a cilíndrica.

1.2.3. Câmaras de ionização

As câmaras de ionização com depósito de boro são utilizadas para a medida do fluxo de nêutrons térmicos.

O mecanismo de funcionamento baseia-se na reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, sendo que os núclídeos produzidos por estarem carregados eletricamente e ionizarão o gás de preenchimento das câmaras (normalmente argônio ou nitrogênio), gerando uma corrente elétrica contínua que poderá ser medida com um sistema eletrônico.

O boro, normalmente enriquecido em 95% no isótopo boro-10, é introduzido nas câmaras sob a forma de um depósito sólido sobre os eletrodos com uma massa superficial ideal em torno de $0,8 \text{ mg/cm}^2$ a $1,0 \text{ mg/cm}^2$. (14)(63)

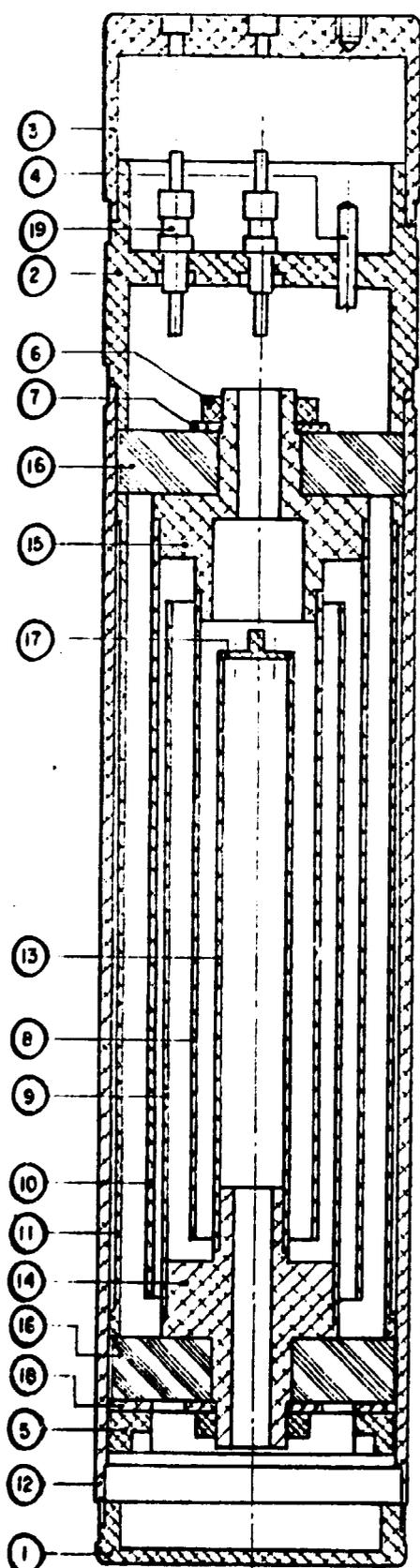
A câmara de ionização com boro funciona como qualquer câmara de ionização e está normalmente constituída por eletrodos concêntricos recobertos com o boro-10. Estas câmaras são sensíveis aos nêutrons térmicos e a radiação gama. O efeito desta pode ou não ser compensado, dando lugar a dois tipos de câmaras de ionização para detecção de nêutrons. (77)

A figura 1.2 mostra um desenho esquemático da câmara de ionização não compensada à radiação gama.

Para diminuir a influência da radiação gama, utilizam-se as câmaras de ionização compensadas e que utilizam o princípio das diferenças das câmaras.

Este tipo de detector normalmente é formado por

CÂMARA DE IONIZAÇÃO NÃO
COMPENSADA COM BORO 10



POS	DENOMINAÇÃO
01	TAMPA INFERIOR
02	FLANGE
03	TAMPA SUPERIOR
04	TUBO DE ENCHIMENTO
05	PARAFUSO DE ENCOSTO
06	PORCA
07	ARRUELA LISA
08	ELETRODO ALTA TENSÃO
09	ELETRODO COLETOR
10	ELETRODO ALTA TENSÃO
11	DISTANCIADOR
12	CARÇAÇA EXTERNA
13	ELETRODO COLETOR
14	SUORTE ELETRODO COLETOR
15	SUORTE ELETRODO DE ALTA TENSÃO
16	ISOLADOR
17	TAMPA DO ELETRODO COLETOR
18	ARRUELA DE ENCOSTO
19	CONETOR CERÂMICO

Figura 1.2 Câmara de ionização não compensada à radiação gamma (CINC)

duas câmaras concêntricas, onde a câmara interna é sensível apenas a radiação gama e a externa, com eletrodos recobertos com boro-10, é sensível a nêutrons têrmicos e também à radiação gama.

Aplica-se uma tensão negativa na câmara interna ou câmara de compensação, e na câmara externa é aplicada uma tensão positiva. As correntes geradas por ambas as câmaras são somadas eletricamente e a corrente resultante é função apenas do fluxo de nêutrons. (63)

A figura 1.3 mostra um desenho esquemático da câmara de ionização compensada à radiação gama.

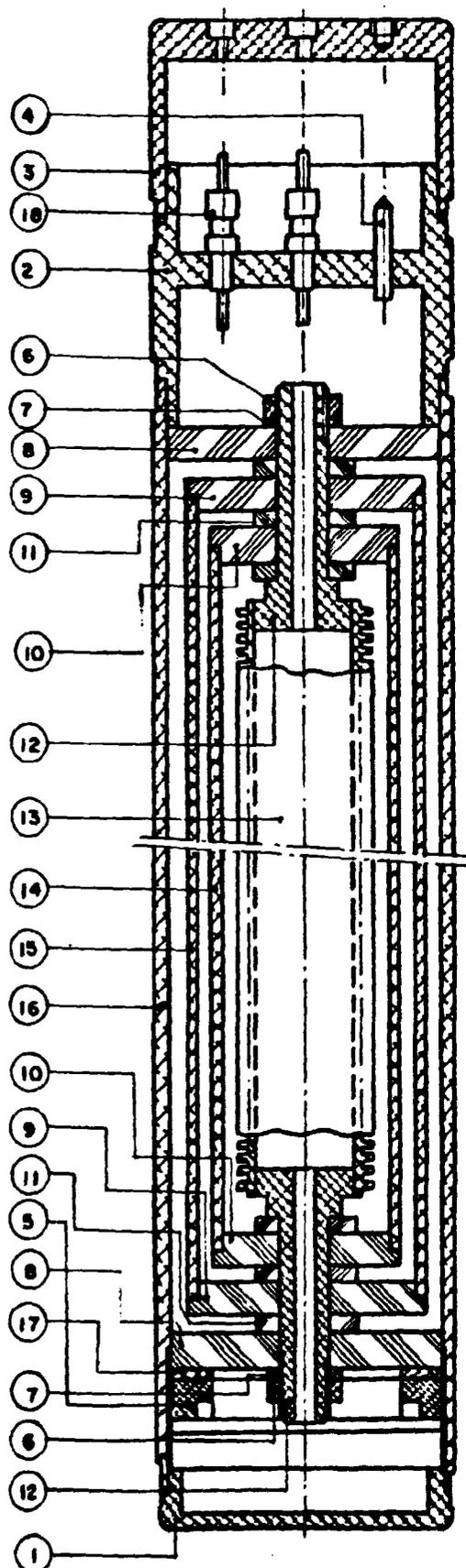
As câmaras de ionização possuem conectores coaxiais de isolamento cerâmica integrados ao detector fornecendo ao conjunto uma completa estanqueidade.

Os materiais utilizados na construção são de qualidade nuclear, isto é, minimizam a absorção de nêutrons diminuindo a atividade residual.

A sensibilidade para nêutrons têrmicos é normalmente da ordem de 10^{-13} A/nv para a câmara não compensada e 10^{-14} A/nv para as câmaras de ionização compensadas eletricamente para a radiação gama. (63)

As câmaras sem compensação são fortemente influenciadas pela radiação gama e apresentam uma sensibilidade para essa radiação em torno de 10^{-11} A.R⁻¹.h⁻¹.

A duração da vida teórica das câmaras de ionização com boro-10, vai depender do consumo do material sensível

CÂMARA DE IONIZAÇÃOCOMPENSADA COM BORO 10

POS	DENOMINAÇÃO
1	TAMPA INFERIOR
2	FLANGE SUPERIOR
3	TAMPA SUPERIOR
4	TUBO DE ENCHIMENTO
5	PARAFUSO DE APERTO
6	PORCA
7	ARRUELA LISA
8	ISOLADOR
9	ISOLADOR
10	ISOLADOR
11	ISOLADOR
12	SUPORTE ELETRODO HV
13	ELETRODO HV
14	ELETRODO SINAL
15	ELETRODO HV+
16	CARCAÇA EXTERNA
17	ARRUELA DE ENCOSTO
18	CONECTOR CERÂMICO

Figura 1.3 Câmara de ionização compensada à radiação gama

(CIC)

em função do fluxo integrado de nêutrons.

A vida útil ou a duração da vida prática depende essencialmente da influência de vários fatores e entre eles destacam-se: exposição à radiação gama, temperatura de operação, contaminação, ativação dos materiais de construção, da mistura gasosa, estanqueidade e da qualidade do depósito do material sensível aos nêutrons. (20)(21)(22)

A temperatura máxima de operação das câmaras de ionização, está limitada por fatores tais como: material de construção, pela resistência elétrica dos isoladores e pelas condições de degaseificação e preenchimento de gases.

Para as câmaras construídas em alumínio de alta pureza, a temperatura máxima de trabalho é em torno de 200°C.

A faixa de operação para a câmara de ionização com boro-10 não compensada para radiação gama é normalmente da ordem de 2×10^6 nv à 10^{11} nv e para a câmara de ionização compensada da ordem de 10^3 nv à 10^{11} nv. (63)

A câmara de ionização não compensada eletricamente à radiação gama é normalmente utilizada em reatores nucleares de alta potência e as câmaras de ionização compensadas são utilizadas em reatores de potência intermediária.

1.2.4. Detectores proporcionais

Os detectores proporcionais com boro, são detectores de nêutrons térmicos que utilizam a reação $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ para a detecção de nêutrons térmicos.

Antigamente, utilizava-se como gás de preenchimento o BF_3 , onde a ionização inicial causada pela partícula alfa e o átomo de lítio era multiplicada por um campo elétrico adequado para que o contador funcionasse na região proporcional.

As características gerais dos detectores proporcionais preenchidos com o gás BF_3 começam a ser modificadas para temperaturas acima de 150°C , em que começam a ser produzidos pulsos espúrios por causa da queda da resistência elétrica dos isoladores e também pelo fato do gás BF_3 ser quimicamente ativo podendo causar problemas de corrosão no material de construção dos detectores. (55)(91)(92)

Atualmente, esses problemas são resolvidos em parte, com detectores proporcionais que utilizam em sua parte interna um depósito de boro, normalmente enriquecido de 93% a 95% em boro-10, sob a forma de uma fina camada com uma massa superficial por volta de $0,4 \text{ mg/cm}^2$. (63)(14)

Esses detectores estão normalmente constituídos por um invólucro cilíndrico (cátodo) e um fio central (ânodo), sendo o meio ionizante uma mistura gasosa composta geralmente de argônio e CO_2 ou argônio e metano.

A figura 1.4 mostra um desenho esquemático de um

detector proporcional com depósito de boro.

Como consequência da interação com a camada de boro que recobre o cátodo, um nêutron térmico incidente pode produzir partículas secundárias que provocam a ionização. O campo elétrico multiplica os íons na proximidade do ânodo e a carga elétrica coletada é proporcional ao número de elétrons liberados pela ionização. (63)

Também aqui, os materiais utilizados na construção são de qualidade nuclear, para minimizar a absorção dos nêutrons e a atividade residual, garantindo um prolongado uso e uma resposta estável na fase de operação.

Nos contadores proporcionais revestidos com boro, a sensibilidade para nêutrons térmicos pode variar, dependendo das condições de operação, de 5 a 10 cps/nv. (64)

A taxa de exposição gama está limitada a 10^2Rh^{-1} para os contadores proporcionais que utilizam o gás BF_3 e em torno de 10^4R h^{-1} para os contadores proporcionais com depósito de boro.

A vida útil e a temperatura máxima de operação para os detectores proporcionais revestidos com a camada de boro, são influenciadas pelos mesmos fatores das câmaras de ionização com boro.

Os detectores proporcionais revestidos com a camada de boro atuam na faixa de operação de 0,1 a 10^5nv e destinam-se a medir um baixo fluxo de nêutrons sendo utilizados em canais de partida de reatores nucleares tipo PWR. (63)

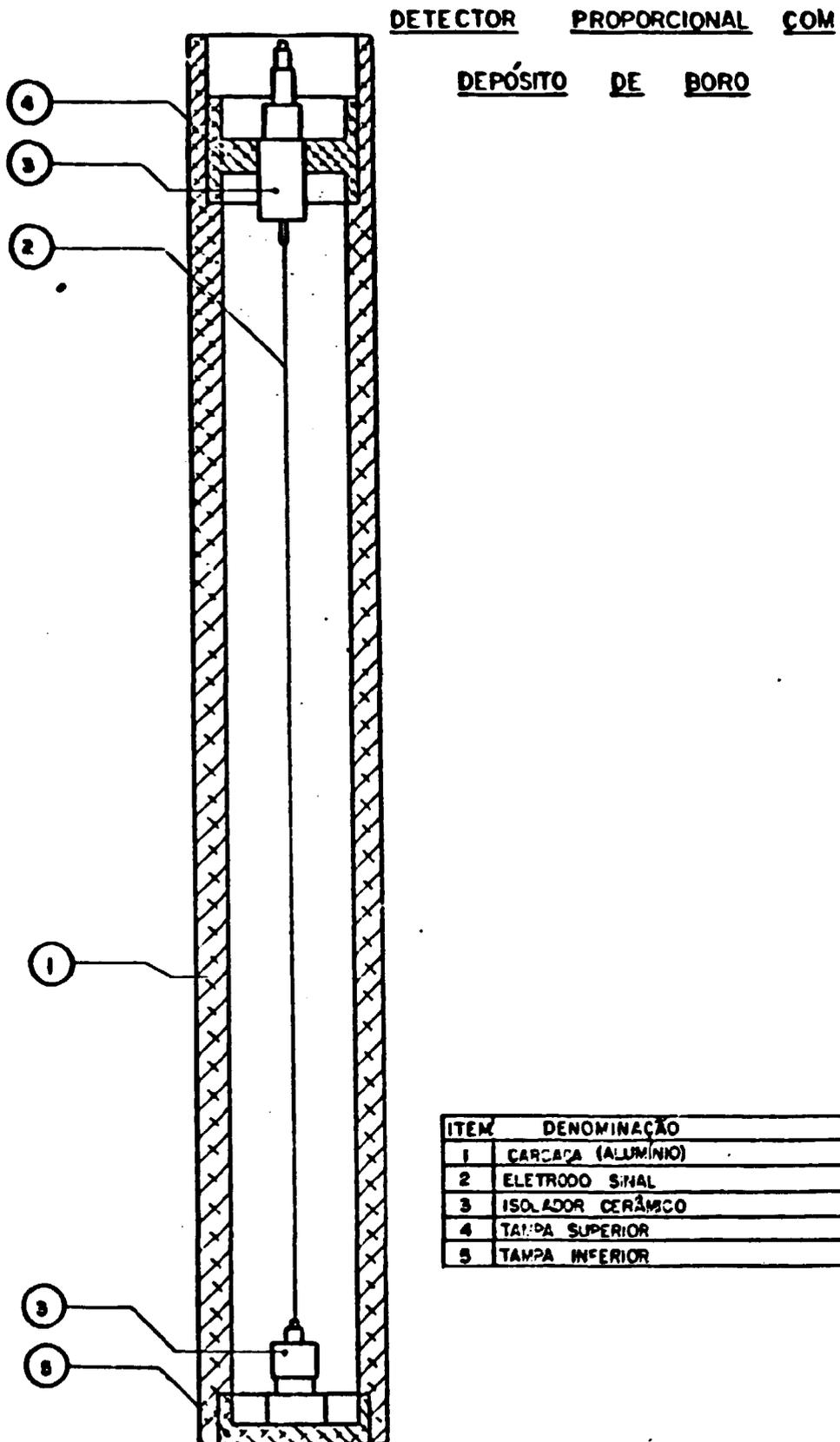


Figura 1.4 Detector proporcional com depósito de boro

1.3. PROPRIEDADES DO BORO E DO ALUMÍNIO

1.3.1. Características físicas e químicas do boro ⁽⁵⁹⁾⁽⁹⁴⁾ (54)(16)

O boro é um elemento caracteristicamente não metálico. Este caráter se acha ligado ao pequeno tamanho do átomo e a carga nuclear.

O boro elementar pode ser preparado na forma cristalina ou amorfa, sendo esta última a mais comumente obtida.

O boro amorfo de composição isotópica natural, apresenta-se geralmente como um pó marrom, insípido e inodoro, no qual estão associadas várias quantidades de sub-óxidos como impurezas.

É considerado ativo do ponto de vista químico, oxidando-se vagarosamente na presença de ar mesmo na temperatura ambiente, e se inflama espontaneamente quando se atingem os 800°C.

O boro amorfo combina-se a quente, diretamente com o cloro, bromo e enxofre, é oxidado a ácido bórico pela ação da água régia ou ácido nítrico concentrado e reage com ácido sulfúrico concentrado a uma temperatura acima de 250°C.

Na forma cristalina o boro apresenta um brilho de aparência metálica, com uma cor que varia do preto ao cinza escuro, e exibe uma dureza que pode ser comparada com a do diamante.

O boro cristalino é praticamente inerte do ponto

de vista químico, sendo atacado lentamente por ácido nítrico concentrado a quente ou por misturas de dicromato de sódio e ácido sulfúrico.

Em sua ocorrência natural, o boro existe como uma mistura de dois isótopos estáveis, o boro-10 (19,61%) e o boro-11 (80,39%). O boro-10 é um excelente absorvedor de nêutrons térmicos face a sua alta secção de choque, em torno de 3840 barns, enquanto que o boro-11 apresenta uma secção de choque comparativamente baixa, em torno de 0,05 barns.

Algumas propriedades desse elemento estão relacionadas na tabela 1.3 abaixo:

Tabela 1.3 Propriedades físicas e químicas do boro

Propriedades	Valor
Número atômico	5
Peso atômico	10,811
Densidade	
- forma cristalina	2,48 g/cm ³
- forma amorfa	2,35 g/cm ³
Ponto de fusão	2000°C a 2300°C
Ponto de ebulição	2550°C
Resistividade elétrica	
à 25°C	1,7.10 ⁶ ohm.cm
Dureza	
- forma cristalina	9,5 (escala Mohs) 4998 Kg/mm ² (escala Vickers)

1.3.2. Características físicas do alumínio

O alumínio possui uma baixa secção de choque de ativação para nêutrons térmicos, o que o torna um material apropriado para aplicações nucleares. Entretanto o seu baixo ponto de fusão, 660°C , limita o seu uso à altas temperaturas.

Os elementos que compõem as ligas de alumínio são geralmente: cobre, ferro, magnésio, silício, titânio, zinco e cromo. Estes elementos também possuem secções de choque de ativação para nêutrons térmicos relativamente baixas, e como estão presentes em pequenas quantidades, praticamente não influenciam na ativação do alumínio por nêutrons térmicos.

As curvas da figura 1.5⁽⁰⁹⁾ mostram a radioatividade residual das ligas de alumínio especificadas na tabela 1.4⁽⁰⁵⁾, após a irradiação com nêutrons térmicos.

Essas curvas devem ser consideradas apenas como uma aproximação das atividades residuais das ligas de alumínio em referência, pois não foram computadas as atividades dos constituintes presentes em menores quantidades nas ligas.

Observa-se na figura 1.5 que as ligas com 99,7% de pureza em alumínio, a liga 6063 (também denominada Al-Mg-Si) e a liga 5050 (denominada AlMg), têm sua atividade residual reduzida após uma semana, sendo portanto, as mais convenientes para serem usadas em aplicações nucleares onde a temperatura de operação seja inferior ao seu ponto de fusão.

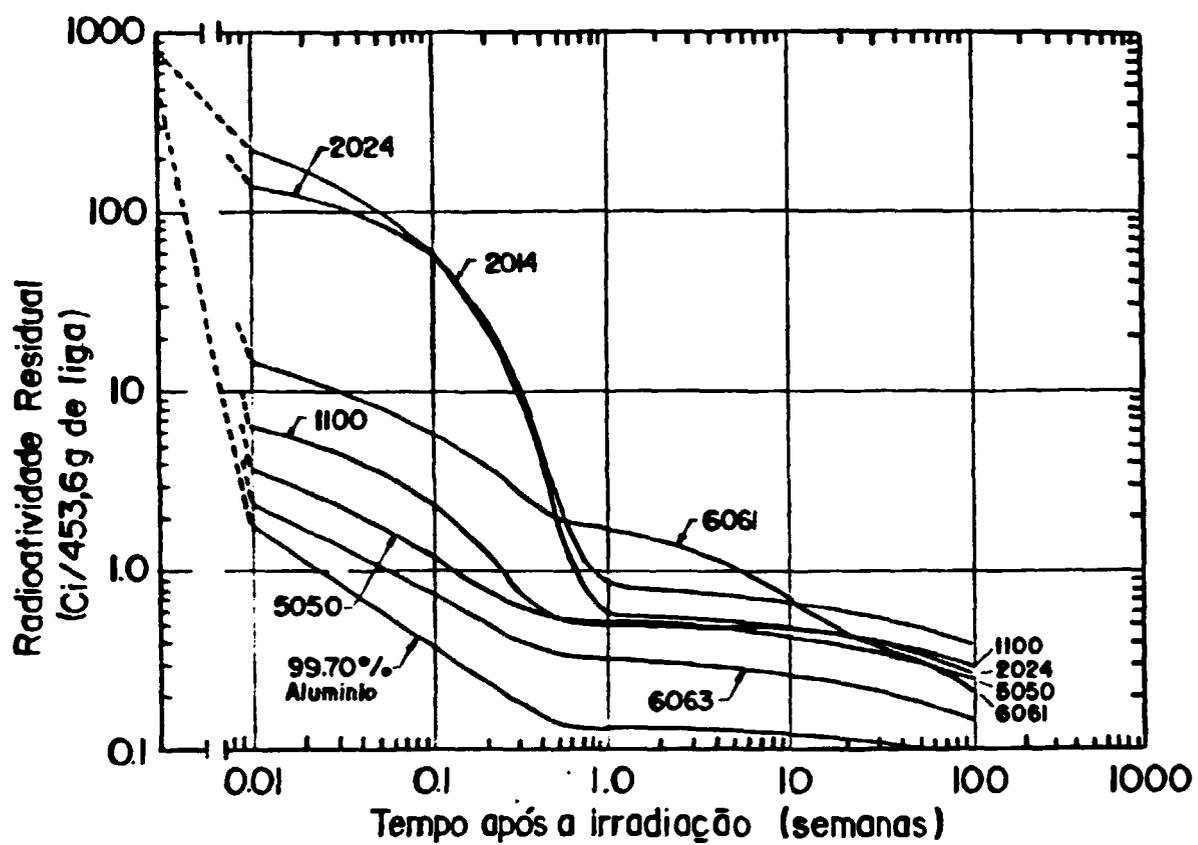


Figura 1.5 Radioatividade residual em ligas de alumínio após a irradiação com nêutrons

Tabela 1.4 Composição química de algumas ligas de alumínio

LIGA		ELEMENTO - PESO EM %								
ALCAN	ABTN/ASTM	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Cr	Outros cada-total
50S	6063	0,10	0,35	0,45-0,85	-	0,30-0,60	0,10	0,05	0,10	0,05-0,15
K57S	5050	0,20	0,70	1,10-1,80	0,10	0,40	-	0,25	0,10	0,05-0,15
65S	6061	0,15-0,40	0,70	0,80-1,20	0,15	0,40-0,80	0,15	0,20	0,15-0,35	0,05-0,15
D2S	1100	0,05-0,20	Fe+Si	< 1,0%	0,05	-	-	0,10	-	0,05-0,15
26S	2014	3,90-5,00	1,00	0,20-0,80	0,40-1,20	0,50-1,20	0,15	0,10	0,10	0,05-0,15
24S	2024	3,80-4,90	0,50	1,20-1,80	0,30-0,90	0,50	-	0,10	0,10	0,05-0,15

Obs. A porcentagem de alumínio é a diferença entre 100% e a somatória dos demais elementos com porcentagem superior a 0,010% expressa até a segunda casa decimal

1.4. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE BORO EM SUBSTRATOS METÁLICOS PARA USO EM DETECTORES DE NÊUTRONS

Existem na literatura disponível alguns métodos desenvolvidos para a deposição de camadas de boro em substratos metálicos utilizados como componentes dos detectores de nêutrons. Entre esses métodos podem ser citados os seguintes:

- deposição por vapor (decomposição térmica do gás diborano);
- aplicação manual com pincel (técnica de pintura);
- pulverização de uma solução diluída de ácido bórico;
- sedimentação de partículas finamente divididas sobre o substrato;
- separação eletromagnética a partir de um composto de boro;
- deposição por eletroforese, a partir de uma suspensão com partículas de boro finamente divididas.

Em seguida, serão fornecidos alguns detalhes destes métodos.

Schlesinger, H.I.; Schaeffer, G.W.; Barbaras, G. D. & Farr, J.D., ⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾ em 1944, descreveram um método rápido para depositar boro em cilindros metálicos a serem usados em detectores de nêutrons.

Os cilindros utilizados para testes foram de ferro, tântalo e tungstênio com uma área de 243 cm² aproximadamente.

O método empregado foi o da decomposição térmica do gás diborano (B₂H₆). Este gás em contacto com uma superfície aquecida se decompõe e o boro se deposita no metal. A equação representativa de decomposição térmica é:



Neste método, o gás diborano, sob pressão de 1,5 mm a 2,0 mm de mercúrio, é passado sobre a superfície a ser recoberta que está aquecida a uma temperatura entre 300°C e 450°C, produzindo-se a decomposição do gás e o depósito de boro.

O rendimento do método para a deposição do boro, é em torno de 40%, apresentando também uma boa uniformidade da camada de boro depositada.

Este método apresenta algumas vantagens como: os únicos produtos da reação são hidretos de boro voláteis, que com a continuação do aquecimento se convertem em boro; os produtos da reação não interagem com o material do substrato; e o boro pode ser depositado em temperaturas consideradas relativamente baixas, de 300°C à 450°C.

Em 1944, Schlesinger, H.I., Shaeffer, G.W. & Barbaras, G.D.,⁽⁸²⁾ apresentaram modificações no método de deposição de boro em substratos metálicos a partir da decomposi

ção térmica do gás diborano.

Utilizando substratos de alumínio, ferro, cromo, prata, molibdênio, platina e tungstênio, realizaram a deposição de boro por decomposição do gás diborano, aquecendo os substratos a uma temperatura dentre 500°C e 600°C .

Os autores justificam a temperatura utilizada afirmando que se a temperatura for menor do que 500°C , os depósitos de boro são contaminados com partículas sólidas de hidreto de boro, e se a temperatura for maior do que 600°C , ocorrem reações secundárias em virtude das quais o boro depositado tende a passar de amorfo para cristalino, a camada de boro depositada tende a difundir-se no substrato metálico, e é também propiciada a formação de boretos.

Ainda que por este método podem ser realizados depósitos de boro com grande espessura, em torno de $254\ \mu\text{m}$ (aproximadamente $59\ \text{mg}/\text{cm}^2$), observou-se que uma maior espessura do depósito vinha sempre acompanhada de uma menor aderência deste no substrato.

Tavendale, A.J. ⁽⁸⁹⁾, em 1962, utilizou esse método para a deposição de boro em um substrato metálico, para construir um detector proporcional para a detecção de nêutrons térmicos. O detector consistia em um cátodo cilíndrico de níquel com uma área de $166\ \text{cm}^2$, aproximadamente, e um fio de tungstênio, funcionando como ânodo, montados coaxialmente.

O boro elementar não enriquecido, foi depositado no cátodo de níquel por decomposição térmica do gás diborano.

Hanna, G.C.,⁽³⁹⁾ em 1950, com a finalidade de investigar a reação de boro com nêutrons lentos, construiu câmaras de ionização utilizando cátodos metálicos, com uma área de 10 cm^2 , recobertos com uma fina camada de boro de composição isotópica natural.

Para a obtenção dessa camada, o autor utilizou uma solução aquosa diluída de ácido bórico, que foi pulverizada na superfície do eletrodo.

Durante a pulverização, o eletrodo foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120°C para evitar a coagulação das gotas da solução, e nestas condições a evaporação da água ocorreu quase que instantaneamente.

Finalmente, o eletrodo foi aquecido à aproximadamente 200°C para converter o ácido bórico em trióxido de boro, o B_2O_3 , obtendo-se uma massa superficial ao redor de 2 mg/cm^2 de B_2O_3 .

Budzanowski, A. & Kazimierz, G.,⁽¹⁰⁾ em 1957, construíram uma câmara de ionização de multi-placas com a finalidade de detectar nêutrons lentos.

Os eletrodos da câmara de ionização foram construídos em alumínio, na forma de um condensador de multiplacas, que foram recobertas com boro de composição isotópica natural.

Para a deposição de boro em ambos os lados das placas, os autores utilizaram a precipitação do boro de uma suspensão em álcool, na qual foi adicionada uma pequena quan-

tidade de resina atuando como ligante.

A massa superficial da camada de boro obtida foi da ordem de 3 mg/cm^2 e a eficiência da câmara para a detecção de nêutrons foi de aproximadamente 2%.

Labeyrie, J.; Lallemant, C.; Weill, J.;⁽⁴⁴⁾ em 1951, construíram uma câmara de ionização para medida de fluxo de nêutrons térmicos utilizando como material sensível o carbeto de boro, B_4C , depositado sobre três discos de alumínio com 10 cm de diâmetro, funcionando como eletrodos.

A deposição de carbeto de boro sobre os discos de alumínio foi realizada pelo método de aplicação manual com pincel. O carbeto de boro com uma granulometria de $3 \mu\text{m}$ foi misturado com uma pequena quantidade de uma solução de silicato de sódio a 15% até a obtenção de uma suspensão de consistência pastosa.

A suspensão foi espalhada nos discos de alumínio, cuidadosamente, com a ajuda de um pincel macio até a obtenção de uma camada uniforme. Logo em seguida, os discos foram colocados em uma estufa à 200°C , por 10 horas, para a evaporação do solvente. Os autores obtiveram camadas uniformes e com massa superficial em torno de $2,7 \text{ mg/cm}^2$.

McCreary, Jr. H.S. & Bayard, R.T.⁽⁵³⁾, em 1954, construíram uma câmara de ionização compensada, para a detecção de nêutrons utilizando também para o recobrimento dos eletrodos com boro, a técnica de aplicação manual com pincel.

O boro, enriquecido em 96% no isótopo boro-10,

foi dispersado em um óleo mineral e após a sua aplicação nos eletrodos com o auxílio de um pincel, o óleo foi removido dos eletrodos por aquecimento durante 18 horas em um forno de vácuo, a 400°C.

Embora a superfície dos eletrodos apresentassem uma camada de boro perfeitamente seca, observou-se que havia um pequeno resíduo da parte mais pesada do óleo, funcionando como ligante para a aderência do boro no substrato.

A massa superficial da camada depositada variou de 0,2 mg/cm² a 1,0 mg/cm², fornecendo à câmara uma sensibilidade para nêutrons de, aproximadamente, 4×10^{-14} A/n.cm⁻².seg⁻¹.

Sangiusti, V.; Terrani, M.; Terrani, S.⁽⁷⁹⁾, em 1963, na construção de uma câmara de ionização destinada ao reator L 54 M, utilizaram para a deposição do boro nos eletrodos, a mesma técnica de aplicação manual com pincel.

O material sensível a nêutrons foi o carbetto de boro, enriquecido em 90% no isótopo ¹⁰B e com uma distribuição granulométrica por volta de 1000 Mesh.

O carbetto de boro foi dispersado em Aquadag à 70%, que é um aditivo comercial, contendo em sua composição o grafite que funciona como um ligante, e em seguida espalhado cuidadosamente sobre os eletrodos de alumínio que apresentavam cada um, uma área em torno de 5,15 cm².

Logo após a aplicação, os eletrodos de alumínio foram aquecidos a 200°C, por 30 minutos, para a evaporação do solvente e obtiveram-se camadas de B₄C com uma massa superfi-

cial em torno de 2 mg/cm^2 , com uma boa resistência mecânica, estabilidade e homogeneidade.

Fukuda, K. & Okabe, S. ⁽³⁰⁾, em 1973, ao construírem uma câmara de ionização compensada eletricamente para a radiação gama, com o objetivo de investigar o efeito da temperatura dentro do reator na corrente de saída, utilizando também para a deposição de boro nos eletrodos, o método de aplicação manual com pincel.

Os eletrodos apresentavam uma área de $1,8 \text{ cm}^2$ e o boro utilizado era enriquecido em 96% no isótopo boro-10, e a massa superficial depositada foi de aproximadamente 1 mg/cm^2 .

Lowde, R.D. ⁽⁵⁰⁾ e Raffle, J.F. ⁽⁷⁰⁾, em 1950 e 1959 respectivamente, construíram câmaras de ionização com um volume sensível de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^3$, para realizarem estudos do fluxo de nêutrons.

A camada de boro enriquecido no isótopo boro-10 foi depositada nos eletrodos de alumínio das câmaras pelo método de separação eletromagnética, obtendo-se recobrimentos uniformes e com massas superficiais variando de $0,1 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ a $0,5 \text{ mg/cm}^2$.

Flint, O. ⁽²⁸⁾, depositou boro em folhas de cobre com áreas de 15 cm^2 , 25 cm^2 e 43 cm^2 , utilizando o método da eletroforese catódica. O pó de boro tinha uma distribuição granulométrica da ordem de $200 \text{ } \mu\text{m}$ e foi dispersado em álcool metílico com a adição de ácido tânico a 1%, atuando como eletrólito.

A temperatura da suspensão foi mantida em 38°C durante a deposição, e a diferença de potencial entre os eletrodos, que estavam separados por 5 cm, foi de 60 V. As massas superficiais das camadas de boro foram de $3,71 \text{ mg/cm}^2$ com agitação da suspensão e de $2,38 \text{ mg/cm}^2$ sem agitação.

Lang, F.M.; Magnier, P. & Finck, C. (46)(47) em 1956, descreveram condições para a deposição de camadas de boro por eletroforese anódica, de aproximadamente 1 mg/cm^2 em discos de alumínio com 9 cm de diâmetro utilizados na construção de câmaras de ionização.

A suspensão utilizada foi preparada pela mistura de boro puro, com tanino, cloreto de magnésio e com uma solução de 10% de nitrato de celulose em acetona, este último atuando como ligante. Esta suspensão foi transferida para a célula de deposição onde sua temperatura foi mantida entre 20°C e 34°C durante o tempo de deposição do boro que variou de 8 a 10 minutos.

A distância entre os eletrodos foi de 4 cm com uma diferença de potencial de 120 V. A suspensão foi mantida sob agitação com a finalidade de estabelecer uma circulação favorável durante a deposição.

As partículas de boro se carregaram negativamente em virtude da presença do tanino que atuou como eletrólito, e se dirigiram para o anodo.

A eletrólise produziu um ataque na placa de alumínio originando a formação de alumina junto com o depósito de boro, mas este fato não alterou a sua uniformidade.

Maroto, A.J.C. & Merlo Flores, J.⁽⁵⁶⁾, efetuaram a deposição de boro em discos de alumínio com 8 cm de diâmetro, usados em câmaras de ionização, utilizando o método de eletroforese catódica.

O boro utilizado, enriquecido no isótopo boro-10, que apresentava uma distribuição granulométrica em torno de 1 μm , foi dispersado em uma suspensão de álcool isopropílico na concentração de 0,3 mg/ml, e de cloreto de magnésio atuando como eletrólito com uma concentração de 20 ppm.

Para efetuar o recobrimento de uma área de 50 cm^2 com uma camada de boro uniforme, os autores conseguiram um rendimento de deposição de 80% mantendo as seguintes condições de trabalho: tempo de deposição, 10 minutos, diferença de potencial entre os eletrodos separados por 2 mm, 200 V, e a temperatura da suspensão durante a deposição, 24°C.

Os autores também aplicaram o método em substrato de cobre e aço inox.

Estas são todas as informações que foram encontradas na literatura sobre os métodos de deposição de boro em substratos metálicos para uso em detectores de nêutrons.

C A P Í T U L O 2

CONSIDERAÇÕES SOBRE A DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA E O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS

2.1. O MÉTODO DE DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA

2.1.1. Introdução

Neste capítulo estão resumidos alguns dos aspectos mais relevantes da teoria eletrocinética aplicadas neste trabalho.

São apresentadas, também, algumas equações matemáticas sem os detalhes de suas deduções os quais podem ser encontrados nas referências bibliográficas apresentadas no texto.

2.1.2. Formação da dupla camada elétrica

O tratamento teórico do fenômeno eletrocinético é baseado na existência de uma dupla camada elétrica na interface sólido-líquido. (27) (33)

A maior parte das substâncias sólidas adquire uma carga elétrica superficial quando colocadas em um meio líquido, sendo que os possíveis mecanismos de criação dessas cargas podem ser a ionização, a dissolução de íons ou a adsorção de íons. (96)(97)

Essa carga superficial influencia a distribuição no meio líquido dos íons próximos a ela. Os íons de carga oposta, também chamados de contra-íons, são atraídos pela superfície, e os íons de carga igual, os co-íons, são repelidos pela superfície para lugares mais afastados, resultando na formação da dupla camada elétrica. (76)

O modelo mais antigo da dupla camada elétrica, foi apresentado por Helmholtz, que considerou esta camada na interface entre um sólido e um líquido como um condensador de placas paralelas separadas a uma distância d com uma densidade de carga σ . Tem-se de acordo com a eletrostática a seguinte equação:

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{D} \quad (2.1)$$

onde ζ é a diferença de potencial entre as placas, que neste caso, é o potencial eletrocinético ou potencial zeta, e D é a constante dielétrica do meio.

Esta é uma equação fundamental e tem sido empregada com freqüência no tratamento quantitativo dos fenômenos eletrocinéticos.

O conceito da dupla camada elétrica apresentado

por Helmholtz, foi considerado insatisfatório com base nas medições de capacitância em função das concentrações de eletrólitos.

Por esta razão, Gouy e Chapman sugeriram que a estrutura da dupla camada elétrica na parte referente à solução, não era rígida, mas difusa, como consequência da agitação térmica dos íons em solução e das forças elétricas existentes entre esses íons. (18)

Esta teoria da dupla camada elétrica difusa na superfície entre um sólido e um líquido, apresenta uma analogia com a teoria de Debye-Huckel sobre a atmosfera de íons de carga oposta ao redor de um íon, isto é, a teoria da condutância eletrolítica.

De acordo com Debye-Huckel, a espessura da atmosfera iônica ($1/k$) ao redor de um íon é dada pela seguinte equação: (33)

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{\epsilon k T}{4\pi e^2 \sum \eta_i z_i^2} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

onde ϵ é a constante dielétrica, e é a carga elementar, z_i é a valência, η_i é o número de íons da espécie i por cm^3 , k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Um tratamento matemático similar foi utilizado para calcular a espessura da dupla camada elétrica difusa e seu respectivo potencial, chegando-se a mesma equação (2.1) desenvolvida por Helmholtz.

A influência de eletrólitos no potencial eletro-

cinético e outras considerações, levaram Stern a sugerir um modelo da dupla camada elétrica com as características das teorias de Helmholtz e Gouy-Chapman, isto é, a dupla camada elétrica era uma combinação de uma camada rígida carregada onde os íons estão adsorvidos e uma camada se estendendo dentro da solução onde se distribuem de maneira difusa os íons de carga oposta, os co-íons, localizados em posições mais afastadas da partícula carregada.

Um modelo qualitativo da dupla camada elétrica numa interface sólido-líquido foi proposto por Grahame⁽¹⁸⁾⁽⁸⁶⁾ que incluiu considerações sobre a adsorção específica de íons na superfície do sólido e que estariam no chamado plano interno de Helmholtz (PIH).

Do que foi exposto, conclue-se que o modelo sugerido por Stern para a dupla camada elétrica, constitui-se apenas uma aproximação de uma situação real muito mais complicada. Entretanto, esse modelo fornece uma boa base para a interpretação de fenômenos ligados à dupla camada elétrica.

A figura 2.1 mostra esquematicamente uma dupla camada elétrica ao redor de uma partícula e seus respectivos potenciais elétricos, conforme o conceito introduzido originalmente por Helmholtz e desenvolvido posteriormente por Smoluchowski, Gouy-Chapman e Stern.⁽⁷⁵⁾

O comportamento eletrocinético da partícula vai depender da diferença de potencial entre o plano de cisalhamento entre a superfície carregada e o volume da solução, conforme pode ser visualizado na figura 2.1. Esse potencial é o

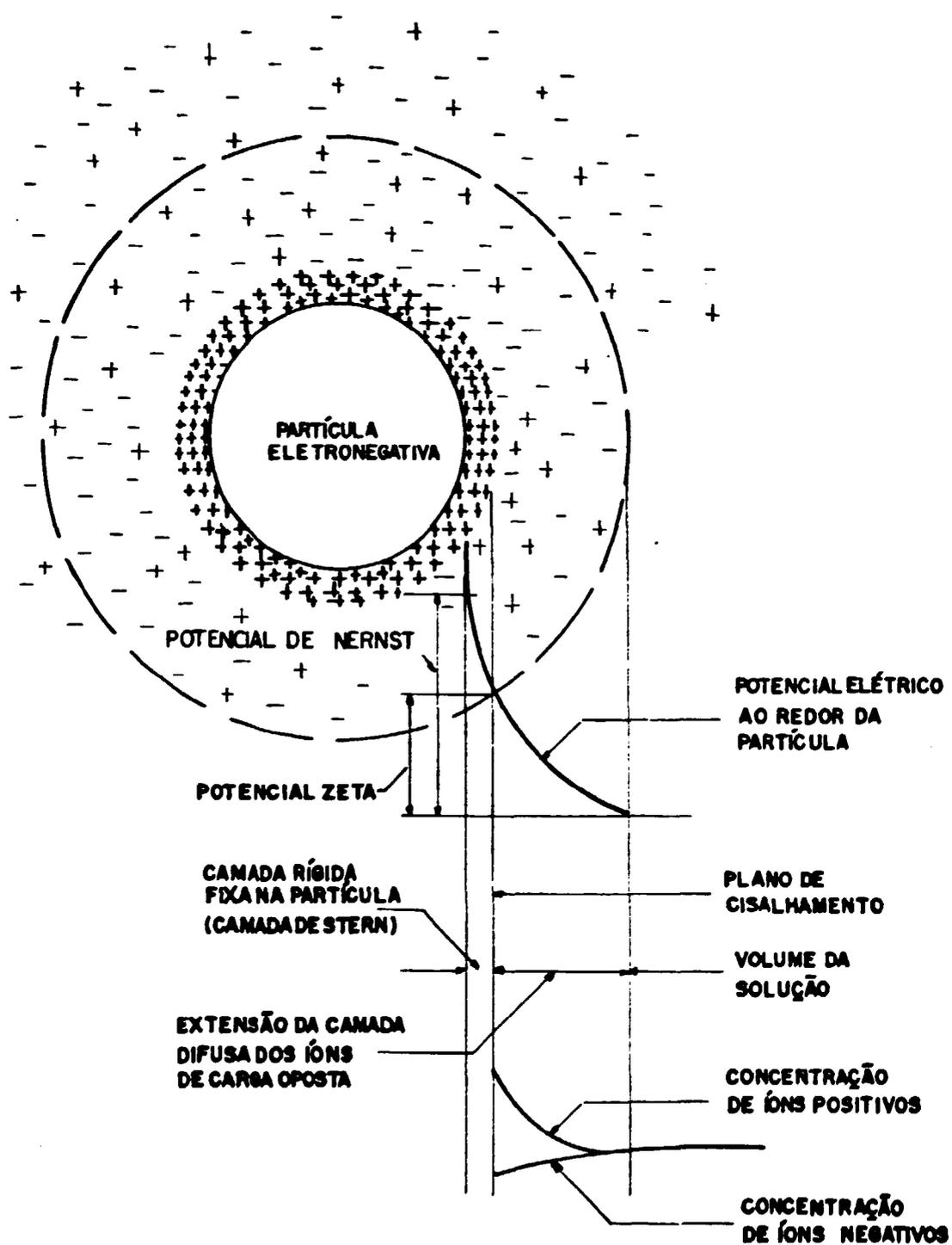


Figura 2.1 Esquema da dupla camada elétrica ao redor de uma partícula carregada negativamente, e seus respectivos potenciais.

chamado potencial eletrocinético ou potencial zeta (ζ), que é o potencial entre o plano externo de Helmholtz e o volume da solução.

A presença desta dupla camada elétrica tem um papel importante na determinação do comportamento das partículas em suspensão.

A estabilidade de uma suspensão é, em grande parte, determinada pelas forças repulsivas que se manifestam entre as duplas camadas elétricas que envolvem as partículas.⁽⁹⁹⁾

Estas camadas fazem com que as partículas se afastem uma das outras enquanto se movem na solução. A aproximação necessária para que as forças coesivas possam aglutinar as partículas é impedida, e estas se mantêm dispersas no meio.⁽¹⁹⁾⁽²⁴⁾

2.1.3. A influência da adsorção de íons de fenômeno eletrocinético

Os íons adsorvidos sobre um sólido estão ligados à sua superfície, mesmo que temporariamente, por forças eletrostáticas e/ou por forças de Van der Waals, suficientemente fortes para se sobreporem à agitação térmica, e devem ser considerados como parte do sólido.⁽³³⁾

A influência da adição de eletrólitos nos efeitos eletrocinéticos pode ser descrita mais simplesmente em termos de aparente trocas no potencial zeta e pode ser explicada com o auxílio da teoria de Stern sobre a dupla camada elétrica.⁽³³⁾⁽¹³⁾

Geralmente as substâncias que não se ionizam, são carregadas negativamente quando postas em contato com um meio polar e a adição de pequenas quantidades de eletrólitos tendem a aumentar essa carga, sendo que um número equivalente de íons positivos, alguns fixamente seguros na parte rígida da dupla camada elétrica e o restante na parte difusa, serão mantidos na solução.

Ao aumentar a concentração de eletrólito, haverá uma maior tendência para os cátions se acumularem na camada difusa e com o aumento da concentração desses íons na solução, há uma diminuição na espessura desta camada, especialmente se esses íons tiverem valências altas.

Isto pode ser explicado através da analogia de que a espessura da dupla camada elétrica por ser considerada equivalente a $1/k$ conforme a equação (2.2), e esta quantidade é inversamente proporcional a raiz quadrada da força iônica e conseqüentemente será menor quanto maior for a concentração de íons e maior a sua valência.

A diminuição da dupla camada elétrica permitirá que as partículas entrem em contato mais facilmente e se aglutinem.

A equação (2.1) mostra que um decréscimo na densidade superficial de carga (σ) ou na espessura da dupla camada elétrica (d) irá resultar num decréscimo do potencial zeta.

2.1.4. A deposição eletroforética

2.1.4.1. Considerações Gerais

A deposição eletroforética é um processo no qual as partículas suspensas em um líquido migram sob a influência de um campo elétrico aplicado, e se depositam em um eletrodo imerso na suspensão. A migração ocorre porque as partículas estão eletricamente carregadas, positiva ou negativamente, dependendo da composição do sistema. (03)(17)(35)(87)(93)

O mecanismo do processo de deposição por eletroforese pode ser comparado com o processo de sedimentação das suspensões sobre a influência de um campo gravitacional, diferindo somente que o campo de força é de natureza elétrica. (93)

O material sólido a ser depositado, metal ou não metal, tem que ser praticamente insolúvel no meio de dispersão e estar finamente dividido, isto é, com tamanho de partículas em torno de $0,1 \mu\text{m}$ à $6 \mu\text{m}$. (35)(95)(37)

Normalmente, utilizam-se como meio de dispersão os álcoois e cetonas, sendo que para se efetuar qualquer deposição, estes devem ser testados previamente. Os mais utilizados são: metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, ou uma mistura destes.

Os depósitos geralmente se formam no cátodo, mas a polaridade de deposição vai depender do material dispersado, do meio de dispersão e do ativador adicionado. (87)

O ativador ou eletrólito, é uma substância iôni-

ca que é adsorvida na interface líquido-sólido, freqüentemente adicionada à suspensão com a finalidade de aumentar o potencial zeta e também manter a sua estabilidade, aumentando conseqüentemente a taxa de deposição. (12)(49)

Algumas das substâncias mais utilizadas são o ácido tânico, hidróxido de cromo, cloreto de magnésio, cloreto de níquel e hidróxido de sódio.

Alguns pesquisadores⁽⁴⁵⁾⁽⁸⁷⁾ utilizam certos polímeros como acetato de celulose, nitrato de celulose e álcool polivinílico, como aditivos em suspensões e que atuam como ligantes, com a finalidade de aumentar o poder de coesão e adesão das camadas depositadas.

Dependendo do material a ser depositado e do substrato, o poder de coesão e adesão das camadas depositadas pode ser conseguido por uma sinterização, em atmosferas controladas, onde as camadas são ligadas ao substrato por difusão. (45)(58)(87)

A uniformidade da camada depositada é conseqüência de suas próprias características de isolação elétrica. Durante a deposição, as partículas ao migrarem para o eletrodo e nele se depositarem, praticamente isolam aquela porção da superfície, e as outras que estão na solução, ao se aproximarem do eletrodo movem-se para as partes não isoladas, formando-se então uma camada uniforme.

2.1.4.2. Distribuição granulométrica do material a ser depositado

O tamanho ideal de partículas do material a ser depositado por eletroforese deve estar em torno de 0,1 μm a 6 μm . (35)(95)

O uso de partículas com tamanhos menores que o limite mínimo considerado, pode ocasionar uma retenção excessiva do meio dispersante na camada, enquanto que com o uso de partículas maiores que o limite máximo, obtêm-se camadas não uniformes, descontínuas e não aderentes. (58)

Para se obter um bom resultado na deposição de um material por eletroforese é necessário também, que as partículas tenham um tamanho menor do que os poros do substrato para permitir uma melhor ancoragem destas na superfície metálica.

2.1.4.3. Preparação da suspensão

Existem vários métodos de preparação de uma suspensão e entre eles podem-se citar: a moagem mecânica com moinho de bolas no próprio meio dispersante, a pulverização, a condensação ou a simples dispersão do material já na granulometria adequada no meio dispersante, com uma vigorosa agitação.

Na preparação da suspensão, a partícula adquire carga elétrica durante o próprio processo de preparação, sendo considerada um efeito de superfície causado por reações en

tre o sólido e o líquido, ou por adsorção de substâncias ionizáveis, também chamadas ativadores. (87)

Os ativadores ou eletrólitos adicionados servem para aumentar o potencial eletrocinético, ou potencial zeta, e também para estabilizar as suspensões reduzindo o efeito de coagulação, pelo fato de que as partículas, por se encontrarem rodeadas por uma dupla camada elétrica bem desenvolvida, se repelirem mutuamente provocando desse modo, um aumento na estabilidade da suspensão. (03)(69)

Portanto, quanto maior for o potencial zeta, maiores serão a carga e a velocidade das partículas sobre a influência de um campo elétrico e, conseqüentemente, maior será o rendimento de deposição.

A quantidade necessária de ativador para otimizar o potencial zeta de uma suspensão, deve ser determinada experimentalmente já que um aumento significativo da concentração do eletrólito adicionado, pode conduzir a uma compressão da camada difusa da dupla camada elétrica o que provocaria uma redução no potencial zeta e no rendimento de deposição. (98)(100)

Deve-se considerar também que além desse efeito, há a influência de uma maior contaminação da camada depositada com o eletrólito adicionado, fato esse indesejável para garantir a qualidade nuclear do depósito.

De acordo com Keeler, R.A. e Klach, S. J. (42) os eletrólitos adicionados na suspensão ao fornecerem uma maior carga à partícula aceleram o seu movimento o que provoca uma

deposição mais densa do material no eletrodo, aumentando a energia de ligação das forças de Van der Waals, entre a partícula e o substrato.

2.1.4.4. O meio de dispersão

Na deposição eletroforética os meios de dispersões mais usados são os líquidos orgânicos, pois entre outras vantagens, evitam reações eletrolíticas que liberam gases nos eletrodos, permitindo uma deposição uniforme e aderente.⁽⁹³⁾⁽⁹⁷⁾

Alguns trabalhos mostraram que com o emprego da água como meio de dispersão não é possível obter depósitos satisfatórios por eletroforese. As suspensões são formadas rapidamente, mas o despreendimento de gases nos eletrodos provoca a não uniformidade e a ruptura do depósito.⁽⁰⁶⁾⁽²³⁾

Os meios de dispersão mais utilizados em eletroforese são os álcoois e cetonas. Esses líquidos possuem uma condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza ou menor do que a água destilada e mesmo com a aplicação de altas voltagens não se observa liberação de gases nos eletrodos.⁽¹⁷⁾⁽⁰⁸⁾

As propriedades requeridas para um bom meio de dispersão são: baixa viscosidade, alta condutividade elétrica, baixa pressão de vapor, baixa constante dielétrica e também que a solubilidade do material a ser dispersado nele seja desprezível.

A baixa viscosidade possibilita uma velocidade alta da partícula no meio, a alta condutividade elétrica e a

baixa constante dielétrica estabelecem um ponto ótimo na suspensão e a baixa pressão de vapor permite conservar o solvente durante a deposição eletroforética, em virtude da baixa taxa de evaporação.

2.1.5. Conceitos de velocidade eletroforética

Os fenômenos electrocinéticos se relacionam diretamente com a parte difusa da dupla camada elétrica e, portanto, são interpretados em termos do potencial zeta. ⁽²⁹⁾ ⁽³⁸⁾

A teoria electrocinética envolve tanto a teoria da dupla camada elétrica quanto a teoria do fluxo de líquidos, tornando-se um tanto complicado o seu tratamento matemático.

A seguir é apresentada, de forma reduzida, a dedução de Smoluchowski ⁽⁶¹⁾ para calcular a velocidade eletroforética de uma partícula, em um meio líquido.

O autor supõe que a partícula possui uma forma arbitrária, um potencial zeta com referência ao líquido ao seu redor e que as suas dimensões são grandes quando comparadas com a extensão da dupla camada elétrica.

A partícula foi considerada como sendo isolante, enquanto que a condutância elétrica, a viscosidade e a constante dielétrica do líquido, foram supostas como tendo o mesmo valor tanto na dupla camada como no restante da solução.

Como o raio da curvatura da superfície da partícula é grande, o gradiente de potencial da dupla camada é, com

boa aproximação, perpendicular à superfície. O campo elétrico tem somente uma componente paralela à superfície porque a partícula é não condutora.

Se E é o valor do campo aplicado, pode demonstrar-se que, justamente na parte externa da dupla camada, a velocidade (v) do líquido com referência à partícula, é dirigida longitudinalmente a E e paralelamente à superfície, com um valor dado pela equação:

$$v = \frac{-\epsilon \zeta E}{4\pi \eta} \quad (2.3)$$

onde ϵ e η são respectivamente a constante dielétrica e a viscosidade do líquido e ζ é o potencial zeta.

Sobre a influência de um campo elétrico aplicado, a partícula se move com uma certa velocidade constante $\underline{\mu}$ na direção do campo, e com referência de coordenadas fixo na partícula, o líquido se desloca com uma velocidade $-\mu$.

Ao redor da partícula a velocidade do líquido é dada pela equação 2.3, e nas regiões mais afastadas, a velocidade tem que satisfazer a condição de incompressibilidade.

$$\text{div } \vec{v} = 0 \quad (2.4)$$

A solução desta equação e também o valor de μ , é encontrado observando-se que o campo elétrico aplicado obedece a uma equação análoga:

$$\text{div } \vec{E} = 0 \quad (2.5)$$

sendo que v e E são proporcionais na superfície da partícula de acordo com a equação (2.3). Conseqüentemente a velocidade do líquido é paralela e proporcional ao campo elétrico E , especialmente a uma distância maior da partícula.

Com referência ao sistema de coordenadas fixado para a partícula, a velocidade eletroforética μ da partícula, em relação ao seu meio, é dada por:

$$\mu = \frac{\epsilon \zeta E}{4 \pi \eta} \quad (2.6)$$

onde:

μ = velocidade da partícula (cm/s);

ϵ = constante dielétrica do líquido usado na suspensão;

ζ = potencial zeta (mV);

E = campo elétrico aplicado (V/cm);

η = viscosidade do líquido (milli poise).

Portanto, a mobilidade da partícula em um líquido está relacionada com a constante dielétrica e a viscosidade do líquido na qual está em suspensão, com o campo elétrico aplicado e com o potencial zeta.

Essa mobilidade da partícula em um meio é completamente independente da sua forma e de suas dimensões.

Esta equação representou por um longo tempo, a velocidade eletroforética em praticamente todos os casos. Porém, em 1924 Hückel⁽³³⁾⁽⁶⁰⁾ baseando-se na teoria de condutância de eletrólitos fortes, formulou outra expressão para a velocidade eletroforética, na qual considerou as partículas como pequenas esferas.

Essa equação é dada por:

$$\mu = \frac{\epsilon \zeta E}{6 \pi \eta} \quad (2.7)$$

sendo que esses parâmetros são os mesmos da equação (2.6) com exceção do fator 6π .

Ela foi derivada da equação de Stokes para o chamado retardamento eletroforético causado pela ação de um campo elétrico aplicado na dupla camada.

Sob a ação deste campo, os íons opostos da dupla camada deslocam-se em direção oposta à das partículas, criando um movimento localizado no líquido, que se opõe ao movimento da partícula e causa o retardamento eletroforético.

Como resultado do movimento da partícula em relação à parte móvel da dupla camada, há a distorção desta última tornando-se necessário um tempo finito, chamado tempo de relaxação, para restaurar por difusão e condução, a simetria inicial. A parte móvel assimétrica, resultante da dupla camada, exerce mais uma força retardadora sobre a partícula, que é chamada efeito de relaxação.

Em 1931, Henry⁽³³⁾, levando em consideração partículas com tamanhos relativamente grandes, modificou a equação anterior para:

$$\mu = \frac{\epsilon \zeta E}{6 \pi \eta} \cdot \frac{3K_C}{2K_C + K'_C} \quad (2.8)$$

onde K_C e K'_C são respectivamente as condutâncias específicas

do líquido e da partícula.

Se a partícula for não condutora esta equação se reduz para a equação (2.6), isto é, o mesmo resultado aplicado para uma partícula de qualquer forma ou dimensão.

2.1.6. O rendimento eletroforético

No processo de formação de uma camada em um substrato, por eletroforese intervem vários fatores referentes ao material a ser depositado, o meio de dispersão e às condições de deposição.

Hill, Lovering e Ree⁽⁴¹⁾ ao realizarem um estudo teórico do rendimento eletroforético (R) por meio de um arranjo de dois eletrodos cilíndricos coaxiais, no qual a deposição ocorre sempre no eletrodo interno, e considerando a expressão para a velocidade eletroforética aquela desenvolvida por Smoluchowski conforme equação (2.6), chegaram as seguintes equações:

$$R = 2 \pi \alpha \lambda C_0 h t \quad (2.9)$$

e

$$\lambda = \frac{\epsilon \zeta V}{4 \pi \eta \log_e r_2/r_1} \quad (2.10)$$

onde:

r_1 e r_2 = raios dos eletrodos interno e externo respectivamente;

ζ = potencial eletrocínético ou potencial zeta;

ϵ e η = constante dielétrica e viscosidade do meio de dispersão;

V = potencial aplicado entre os eletrodos;

α = fator de probabilidade da partícula penetrar na camada depositada;

C_0 = concentração de partícula;

h = comprimento do eletrodo imerso na suspensão;

t = tempo de deposição.

O fator α tem um valor próximo da unidade quando a concentração de partículas, C_0 , for ao redor de 0,1 a 0,2 mg/cm³.

Observa-se pelas equações apresentadas, que a quantidade de material depositado é função do tempo, da tensão de deposição, do potencial zeta, da concentração das partículas e das características do meio de dispersão, como sua constante dielétrica e viscosidade.

O rendimento de deposição pode ser determinado experimentalmente, por pesagem do eletrodo antes e após a deposição. (03) (36) (74) Neste caso, o resultado experimental expressa a influência de todos os parâmetros do processo de deposição eletroforética, mencionados anteriormente.

2.1.7. Vantagens de deposição eletroforética

O método de deposição eletroforética possui várias vantagens sobre outras técnicas alternativas e entre elas destacam-se:

- o processo eletroforético fornece camadas mais densas e uniformes, com melhor rendimento e reprodutibilidade, quando comparado com técnicas de aplicação por pincel, simples imersão ou pulverização, onde há uma perda relativamente grande de material; ⁽⁴²⁾

- a camada apresenta uma espessura uniforme, mesmo em peças com formas irregulares, porque os locais já completamente recobertos tem suas áreas isoladas e a corrente é dividida para outras áreas ainda parcialmente revestidas;

- a taxa de deposição é maior, porque as partículas depositadas possuem uma alta relação massa/carga. Em condições normais de operação um depósito eletroforético atinge a espessura de 25 μm em aproximadamente 20 segundos, enquanto que uma eletrodeposição com a mesma espessura pode requerer de 30 a 60 minutos; ⁽⁴⁵⁾

- a espessura da camada pode ser facilmente controlada por meio dos parâmetros de deposição;

- é um processo versátil, pois permite aplicar revestimentos de diversos materiais como, ligas metálicas, cerâmicas, compostos orgânicos. ⁽⁰¹⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾

2.1.8. Aplicações da eletroforese

O fenômeno da eletroforese tem sido utilizado em diversos campos de aplicação, entre os quais podem-se citar:

- deposição de camadas isolantes de óxido de alumínio em partes de tubos eletrônicos; ⁽⁸⁷⁾

- deposição de látex para a fabricação de luvas de borracha; (23)

- deposição de tintas em carrocerias automobilísticas, também chamada de pintura por eletroforese catódica; (78)

- deposição de lubrificantes sólidos em peças de indústria aeronáutica militar ou comercial; (11)(52)

- deposição de verniz na parte interna de embalagens de latão usadas na indústria alimentícia; (88)

- deposição de uma grande variedade de outros materiais tais como resinas, graxas, esmaltes cerâmicos, e uma série de metais. (03)(23)(35)(45)

Na área nuclear o método de deposição eletroforética é utilizado para diversas finalidades, entre as quais destacam-se:

- deposição de alumínio e grafite em tubos de berílio utilizados como varetas de elemento combustível; (42)(58)

- deposição de UO_2 em substrato de cromo; (58)

- deposição de cádmio em barras de aço inox, usadas no controle do fluxo de nêutrons; (42)

- deposição de molibdênio em aço inox.

Nas áreas médica e bioquímica é usado para a análise e fracionamento do soro biológico, proteínas e ácidos nucleicos, mediante o aparelho de Tiselius. (07)(90)

Por último, outros exemplos de aplicação são:

- separação de íons inorgânicos de uma mistura; (67)(68)(80)

- obtenção de radionuclídeos livres de carregador de alvos bombardeados em ciclotrons, por separações eletroforéticas contínuas; (65)

- preparação de fontes de Er_2O_3 e ThF_4 para uso em espectrografia magnética. (15)

2.2. MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS

O grau de limpeza do substrato metálico é uma das exigências mais importantes requeridas na técnica de deposição eletroforética, pois é fundamental que a superfície do substrato metálico esteja no estado quimicamente limpo, para que a camada depositada sobre ela tenha uma boa aderência e conseqüentemente garanta a sua durabilidade.

Os metais, geralmente estão impregnados com os mais diversos tipos de contaminantes, tais como: graxas, óleos, óxidos, poeiras, etc, sendo portanto necessário o emprego de um ou mais métodos para a limpeza. Esses métodos podem ser aplicados em seqüência ou concomitantemente. Nas tabelas números 2.1, 2.2, 2.3, são mostrados os diversos métodos existentes para a limpeza de superfícies e as suas finalidades. (71)

Basicamente, existem três procedimentos fundamentais para a limpeza de uma superfície metálica: a limpeza mecânica, o desengraxamento e a decapagem. (02)

Tabela 2.1 Métodos predominantemente físicos para a limpeza de superfícies metálicas

Classificação do processo	Denominação tecnológica e suas características principais	Finalidade do processo
Mecânico (para limpeza bruta)	<ul style="list-style-type: none"> a) Tamboreamento b) Jato de material abrasivo; c) Processo centrífugo (ambos utilizam material abrasivo: areia, granalha de aço, etc). 	Decapagem, desoxidação, eliminação de areia de fundição, eliminação de pigmentos ou carvão de óleo
Mecânico (para limpeza fina)	Lixar, afinar e polir	Aplainamento e alisamento da superfície
Mecânico (e químico)	Limpeza manual com pó de dolomita e semelhantes	Desengraxamento
Acústico (e químico)	Limpeza com ultra-som de frequência entre 20 e 1000Kc	Desengraxamento, limpeza ou decapagem em meio ácido, alcalino ou com solventes
Térmico	<ul style="list-style-type: none"> a) queima com maçarico de gás (GLP) b) queima com maçarico de acetileno e oxigênio c) eletroerosão 	<ul style="list-style-type: none"> a) eliminação de restos de óleo, graxa ou poeira b) decapagem da carepa c) aplainamento da superfície

Tabela 2.2 Métodos físico-químicos e eletro-químicos de limpeza de superfícies metálicas

Classificação do processo	Denominação tecnológica e suas principais características	Finalidade do processo
Físico-químico	Desengraxamento com tri ou perclo-roetileno a) imersão b) vapor	Eliminação de óleos, graxas, pó, pastas de polir e análogos
Físico-químico	Desengraxamento com emulsões a) do tipo óleo-em-água b) do tipo água-em-óleo	Como acima
Eletro-químico	Desengraxamento eletrolítico a) com ligação catódica b) com ligação anódica c) com ligação catódica e anódica da peça	Como acima
Eletro-químico	Limpeza eletrolítica em sais fundidos a 500°C aprox. Usa-se ligação anódica e catódica (processo Kolene-E)	Decapagem, eliminação de areia de fundição, eliminação de grafite etc.
Eletro-químico	Tratamento eletrolítico em soluções alcalinas (processos Derostan e Derusit)	Desengraxamento e decapagem por complexação.

Tabela 2.3 Métodos predominantemente químicos de limpeza de superfícies metálicas

Classificação do processo	Denominação e suas características principais	Finalidade do processo
Predominantemente químico	Limpeza com produtos ácidos com adição de solventes, passivadores, inibidores e tensoativos sintéticos.	Desengraxamento, decapagem, passivação
Predominantemente químico	Limpeza alcalina com soluções de sais de reação alcalina e adição de produtos tensoativos.	Desengraxamento e eliminação de poeira, partículas de metais e de pastas de polir
Químico em fusão ácida	Limpeza de sais oxidantes fundidos e catalizadores, em temperaturas de 440 - 510°C. (processo Kolene - 15)	Decapagem, eliminação de areia de fundição, óxidos, grafita e óleos.
Químico em fusão alcalina	Limpeza em soda cáustica fundida com 1,5 - 2,0% de hidrato de sódio a 370 - 510°C (processo Dupont)	Decapagem e eliminação de sílica, óleos e graxas e dissulfeto de Molibdênio
Químicos em sais fundidos	Decapagem em fusão de sais a 425 - 675°C (processo Virgo de Hooker, USA)	Decapagem e eliminação de carbono e sílica

Um tratamento químico, usando solventes ou reagentes é efetuado sempre após uma limpeza mecânica, com a finalidade de remover as partículas remanescentes.

Após cada etapa da limpeza, as peças devem ser lavadas, para eliminar os restos de líquidos ou sais dos poros, utilizando-se água destilada ou água deionizada.

Após o tratamento químico a maioria das superfícies metálicas que ficam expostas ao ar sofrem oxidação. Por esta razão a camada deve ser depositada imediatamente após o tratamento da superfície do substrato. Na impossibilidade de efetuar esta operação, o substrato deve ser guardado em ambientes com gases inertes, como argônio ou nitrogênio. (101)

2.2.1. Limpeza mecânica

A limpeza mecânica tem por objetivo a remoção de partículas sólidas da superfície metálica e também corrigir pequenas irregularidades.

Os processos de preparação mecânica de uma superfície metálica podem ser divididos em: limpeza com jatos abrasivos, esmerilhamento e polimento. (73)

A limpeza por jatos abrasivos consiste em projetar partículas de material abrasivo sobre a superfície metálica, por meio de jatos de ar ou de água, sob alta pressão.

Em alguns casos, uma superfície metálica submetida a limpeza por jatos abrasivos pode resultar em uma superfície limpa, não requerendo um tratamento posterior.

O processo de jateamento tem, algumas limitações na sua aplicação, pois, além de exigir um equipamento especial para a sua aplicação, pode provocar o entortamento de chapas metálicas muito finas.

A limpeza mecânica utilizando jatos abrasivos pode ser aplicada para os seguintes casos:

- eliminação de óxidos provenientes de tratamentos térmicos;
- remoção de minúsculas rebarbas, localizadas principalmente em vãos internos das peças.

O processo por jatos abrasivos, além de produzir a limpeza da superfície, fornece uma rugosidade no metal com a finalidade de melhorar a capacidade de aderência dos depósitos que venham a ser efetuados. O aumento efetivo da superfície de contacto melhora muito a aderência de um depósito, podendo, em alguns casos, atingir valores que chegam a ser até dez vezes maiores do que o original. (73)

Como materiais abrasivos para jateamento são usados principalmente, a areia ou a granalha de aço com granulometria que pode variar de 4 Mesh a 600 Mesh. Utilizam-se também micro-esferas de vidro que têm a vantagem de serem quimicamente inertes e podem ser obtidas com diversas granulometrias.

O esmerilhamento é um processo utilizado para remover irregularidades da superfície metálica por meio de um material abrasivo que constitui o esmeril. Este processo con-

siste na remoção contínua de material da superfície metálica. (31)

Os abrasivos mais usados em esmerilhamento são: pedra pomes, que é uma massa de quartzo e óxido de alumínio, esmeril natural, formado por óxido de alumínio, magnetita e hematita, quartzo, e o carbetto de silício.

No polimento utilizam-se abrasivos (com granulometria menor que nos casos anteriores) do tipo: óxido de alumínio, óxido de cromo e óxidos de cálcio e magnésio, com a finalidade de eliminar apenas as pequenas irregularidades.

O processo final da operação de polimento é o da lustração, também chamado alto polimento, que se caracteriza por alto um brilho na superfície.

O polimento e o abrilhantamento de uma superfície metálica também podem ser efetuados por métodos eletroquímicos, e as superfícies preparadas por esses processos formam excelentes bases para a deposição de camadas.

O polimento eletrolítico consiste, praticamente, no efeito contrário da deposição e é um processo de complementação e não uma substituição para o polimento mecânico.

2.2.2. Desengraxamento

O desengraxamento objetiva remover da superfície óleos, gorduras, graxas ou lubrificantes provenientes das operações de usinagem, laminação, limpeza mecânica, manuseio e transporte.

Existem, basicamente, os seguintes tipos de desengraxamento: ⁽³¹⁾

- desengraxamento com solventes orgânicos,
- desengraxamento alcalino,
- desengraxamento emulsionante,
- desengraxamento eletrolítico,
- desengraxamento por ultra-som.

A escolha do método de desengraxamento mais apropriado depende de vários fatores, como: tamanho e forma da peça e do tipo e quantidade de contaminante a ser removido.

O desengraxamento de uma superfície metálica pode ser obtido mediante os seguintes processos: dissolução por um solvente, solubilização por um álcali e formação de emulsões ou suspensões com a ajuda, ou não, de substâncias tensoativas.

A seguir é efetuado um resumo de alguns tipos de desengraxamento.

2.2.2.1. Desengraxamento com solventes orgânicos

Este tipo de desengraxamento é um dos mais antigos e tem a vantagem de apresentar uma boa dissolução de óleos e graxas, mas apresenta a desvantagem da alta volatilidade e da fácil combustão, pois os reagentes utilizados são a gasolina, varsol, benzol, querosene, etc.

Face ao alto custo e a difícil recuperação desses solventes após a sua contaminação, passou-se a usar com-

postos orgânicos clorados, não inflamáveis e com grande poder de dissolução de óleos e graxas. Os mais utilizados para essa finalidade, são o tricloroetileno e o percloroetileno, ambos com praticamente o mesmo poder de dissolução e baixa tensão superficial, possibilitando a sua entrada em reentrâncias e fissuras das peças, resultando em um bom desengraxamento.

Os solventes orgânicos clorados podem ser aplicados de diversas maneiras, dependendo do tamanho e forma da peça e também dos tipos de contaminação. Os principais tipos de aplicação são: ⁽⁷¹⁾

- imersão das peças no solvente, a frio;
- desengraxamento com o vapor condensado do solvente;
- combinação dos processos de imersão e vapor;
- imersão no solvente e aplicação de ultra-som;
- imersão em emulsão de tricloroetileno e percloroetileno com água, denominado Processo Wacker;
- processo por jato (spray).

No processo de desengraxamento de peças por imersão no solvente frio, o solvente dissolve ou remove os contaminantes por ação mecânica, sem reações químicas. A eficiência de limpeza pode ser melhorada com a introdução de agitações mecânicas.

Apesar de ser um método de fácil aplicação sua efetividade depende de fatores como: grau de limpeza e poder de solvência do solvente, pureza e teor do produto, taxa de evaporação e secagem, efeito residual e estabilidade. ⁽⁰⁴⁾

No processo de desengraxamento com o vapor condensado do solvente, o solvente é aquecido até a ebulição para produzir o vapor, em um recipiente apropriado que possui na sua parte superior um sistema de refrigeração que condensa esse vapor e o mantém dentro do sistema de limpeza.

A peça fria a ser desengraxada é colocada na zona do vapor o qual, ao entrar em contato com a peça condensa-se na sua superfície arrastando os contaminantes para o fundo do desengraxador. Quando a temperatura da peça se iguala com a dos vapores, cessa a condensação e a peça pode ser retirada limpa e seca. (72)

O processo por jato (spray) consiste no jateamento do solvente puro sobre a peça e é geralmente usado em associação com outros métodos. É recomendado principalmente para a remoção de partículas insolúveis contidas na superfície do metal.

2.2.2.2. Desengraxamento alcalino

O desengraxamento alcalino consiste na imersão da peça em uma solução alcalina, composta basicamente de um dos seguintes componentes: hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, metassilicato de sódio, silicatos, fosfatos e também a adição de umectantes.

É o processo mais antigo, é econômico e pode ser aplicado em diversos tipos de materiais e em comparação aos solventes orgânicos clorados, tem a vantagem de ser menos tóxico.

O desengraxamento alcalino é eficiente, quando as gorduras são saponificáveis e formam sabões solúveis. (81)

Os mais modernos banhos de desengraxantes alcalinos contêm, além dos componentes alcalinos, compostos que atuam sobre a superfície, os quais são responsáveis pela peptização e o emulsionamento de óleos e graxas.

Normalmente, utiliza-se o aquecimento e a agitação do desengraxante alcalino para se obter uma melhor ação de limpeza em um tempo menor de tratamento.

2.2.2.3. Desengraxamento emulsificante

O desengraxamento com emulsões é empregado, principalmente, para peças grandes e que não necessitam de um desengraxamento rigoroso, e é normalmente utilizado antes do desengraxamento alcalino.

Os emulsionantes podem ser do tipo aniônico e não aniônico e são aplicados, na maioria das vezes, por jateamento, em temperaturas que variam de 60°C a 70°C, ou por simples imersão da peça na solução, em conjunto com uma ação mecânica, para facilitar a retirada dos contaminantes da superfície metálica.

As emulsões para desengraxamento são formadas por solventes orgânicos com alto ponto de ebulição, tais como: gasolina, querosene, toluol, xilol, etc. em água, e por substâncias tensoativas, isto é, detergentes. Em alguns casos são utilizadas substâncias que têm a finalidade de inibir a cor-

rosão, principalmente quando tem-se materiais diferentes tratados ao mesmo tempo, evitando-se assim a corrosão por contato.

2.2.2.4. Desengraxamento eletrolítico

O desengraxamento eletrolítico é geralmente utilizado após a limpeza da peça com solventes, emulsões ou soluções alcalinas. Proporciona uma superfície metálica microscopicamente limpa o que permitirá uma deposição isenta de manchas e com boa aderência.

Normalmente, são usados como eletrólitos o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, os fosfatos, os silicatos, os carbonatos e os cianetos. As impurezas são separadas das peças com a ajuda do despreendimento de gases (hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo, dependendo do metal em questão).

No desengraxamento anódico, considera-se o fenômeno de oxidação de impurezas pelo oxigênio despreendido no ânodo e, de modo análogo, a hidrogenação de óleos e graxas no desengraxamento catódico.⁽⁷¹⁾

2.2.2.5. Desengraxamento por ultra-som

O processo de limpeza de metais pode ser melhorado com a adição de uma energia de movimentação dos líquidos, com o uso de equipamentos de bombeamento, vibração e pulverização.

Entre os mais eficientes incluem-se os aparelhos geradores de ondas de ultra-som de elevada frequência, geralmente da ordem de 20 kHz a 40 kHz, que se propagam no líquido destinado à limpeza de peças.

O poder de limpeza da energia ultrassônica está baseado na ocorrência, no líquido de limpeza, do fenômeno de cavitação, isto é, a formação de milhares de minúsculas bolhas, que ao se chocarem com a superfície a ser limpa, provocam uma ação de esfregamento, tornando a peça limpa. (72)

2.2.3. Decapagem

A decapagem de superfícies metálicas é efetuada como pré-tratamento, com a finalidade de se obter uma superfície limpa, isenta de impurezas e óxidos, por meio de soluções ácidas ou alcalinas apropriadas.

Os ácidos mais usados para realizar uma decapagem de superfícies metálicas são os seguintes: clorídrico, sulfúrico, nítrico, fluorídrico, fosfórico e crômico, e a sua escolha depende da composição do metal ou liga metálica que constitui a peça.

A decapagem remove os filmes superficiais mais finos que possam ter ficado retidos ou que se formaram durante a etapa do desengraxamento. Estes filmes são de óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonetos e sulfetos. (31)

A decapagem ácida é normalmente realizada logo após o contato da peça com soluções alcalinas, provocando,

além da limpeza, um ativamento da superfície. Pode ser feita por simples imersão da peça na solução ou por ação eletroquímica.

A decapagem alcalina não é muito utilizada, sendo aplicada somente nos casos em que uma decapagem ácida pode comprometer a peça.

2.3. TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO

2.3.1. Considerações Gerais

Quando o alumínio é exposto ao ar forma-se, sobre a sua superfície, uma camada fina de óxido de alta aderência, que forma uma barreira contra a corrosão. Análises químicas mostram que o filme formado é um óxido de alumínio hidratado, com espessuras entre 0,005 μm e 0,15 μm , para ligas de alumínio com 99,5% de pureza. (103)

A camada de óxido dificulta, por seu poder isolante, a deposição de materiais no substrato de alumínio e deve portanto ser removida antes de uma operação de deposição.

A extensão e a natureza do tratamento da superfície de alumínio vão depender da finalidade a que se destina o metal. Por exemplo, para a deposição de camadas, a exigência na limpeza da superfície é maior do que para uma anodização.

Logo após o tratamento mecânico a superfície de alumínio, deve ser submetida aos tratamentos químicos de desengraxamento e decapagem necessários para destruir qualquer

resto de graxa, óxidos ou outros materiais que tenham influência na deposição de camadas sobre a sua superfície.

A eliminação de traços e graxas ou óleos da superfície nem sempre é uma operação fácil, pois às vezes o contaminante pode estar incrustado na superfície do material, só podendo ser removido com a dissolução de uma fina camada do alumínio. (34)

Não existe um tipo universal de desengraxamento e decapagem que possa ser empregado para qualquer liga de alumínio portanto, para cada caso deve-se escolher um método de tratamento químico que observe as seguintes exigências:

- a) ser compatível com a composição química e a estrutura metalúrgica da liga a ser tratada;
- b) não altere o aspecto geral da superfície;
- c) não ataque energeticamente a superfície para evitar alterações nas dimensões e tolerâncias das peças;
- d) sejam de ação rápida.

Os tratamentos químicos a serem utilizados para o desengraxamento e decapagem aproveitam o comportamento anfótero do alumínio, utilizando tanto compostos ácidos como alcalinos.

A figura 2.2. mostra o ataque sofrido por uma liga de alumínio com 99,0% de pureza, por compostos alcalinos e ácidos usados em seu tratamento químico. (32)

Observa-se que a camada de óxido é estável numa

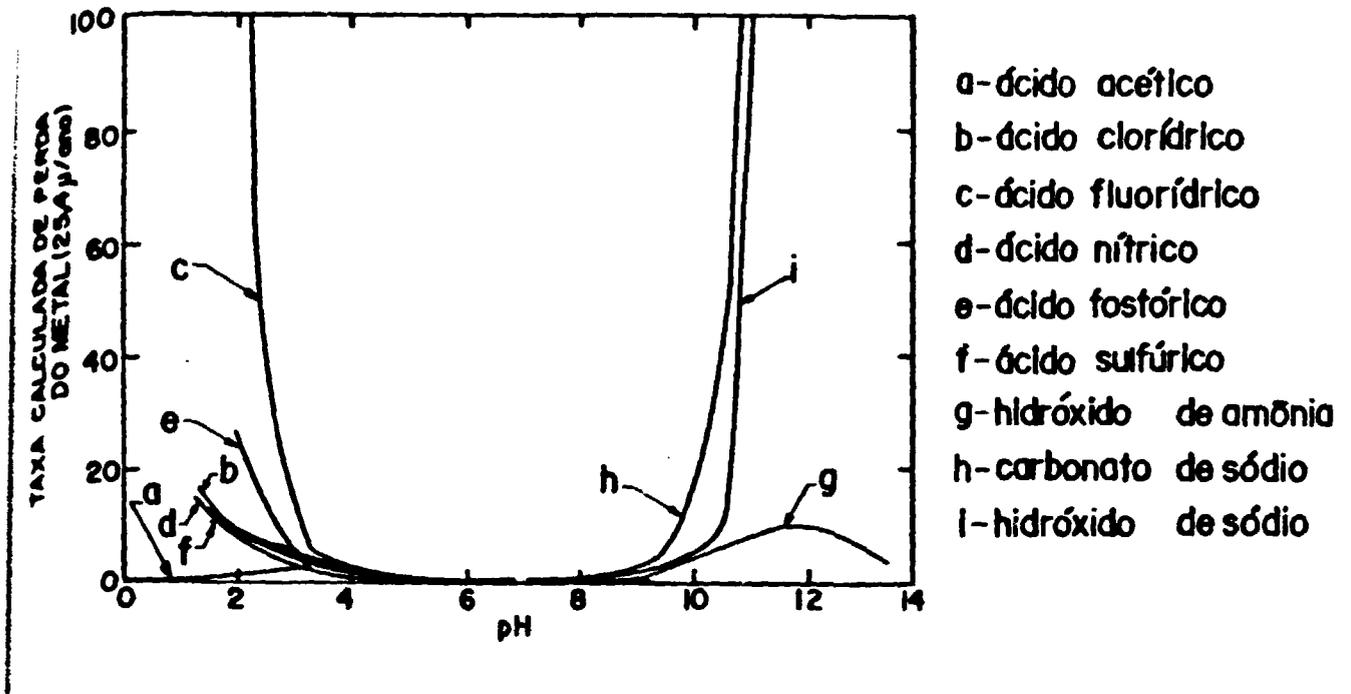


Figura 2.2 Efeito do pH no ataque de uma liga de alumínio com 99,0% de pureza, por compostos alcalinos e ácidos.

faixa de pH de 4,5 a 8,5 e fora desse limite os compostos usados atacam a liga de alumínio.

A seguir descrevem-se alguns aspectos técnicos relevantes dos procedimentos mais utilizados para o tratamento das superfícies de ligas de alumínio.

2.3.2. Desengraxamento com solventes orgânicos

Dentre os solventes orgânicos o tricloroetileno é o mais utilizado para desengratar as superfícies de ligas de alumínio.

A mistura do tricloroetileno com o pó de alumínio proveniente de alguma operação anterior, pode ocasionar a decomposição do solvente e formar o ácido clorídrico que irá atacar a peça. (34)

O ideal para evitar esse tipo de reação é usar estabilizadores (que retardam a reação), ou então lavar-se as peças, previamente, com um detergente neutro, para eliminar o pó de alumínio conjuntamente com outras partículas.

2.3.3. Desengraxamento alcalino

O desengraxamento alcalino é o método mais usado para tratamento das superfícies das ligas de alumínio. (51) Entre os compostos alcalinos, o hidróxido de sódio é o mais empregado pelo seu alto poder de dissolução do óxido e do metal formando aluminatos.

Na figura 2.3 observa-se a taxa de remoção do metal de uma liga de alumínio com 99,5% de pureza, para várias concentrações de hidróxido de sódio e temperaturas, durante um tempo de desengraxamento de cinco minutos. (103)

A maioria das soluções alcalinas são utilizadas numa faixa de pH entre 9 e 11, e às vezes são colocados inibidores para minimizar o ataque do metal. A agitação da solução aumenta o seu poder de limpeza e esta agitação pode ser obtida por meio de bombas, ultra-som, etc.

Como consequência do ataque com soluções alcalinas, algumas ligas de alumínio que contém cobre, silício, man

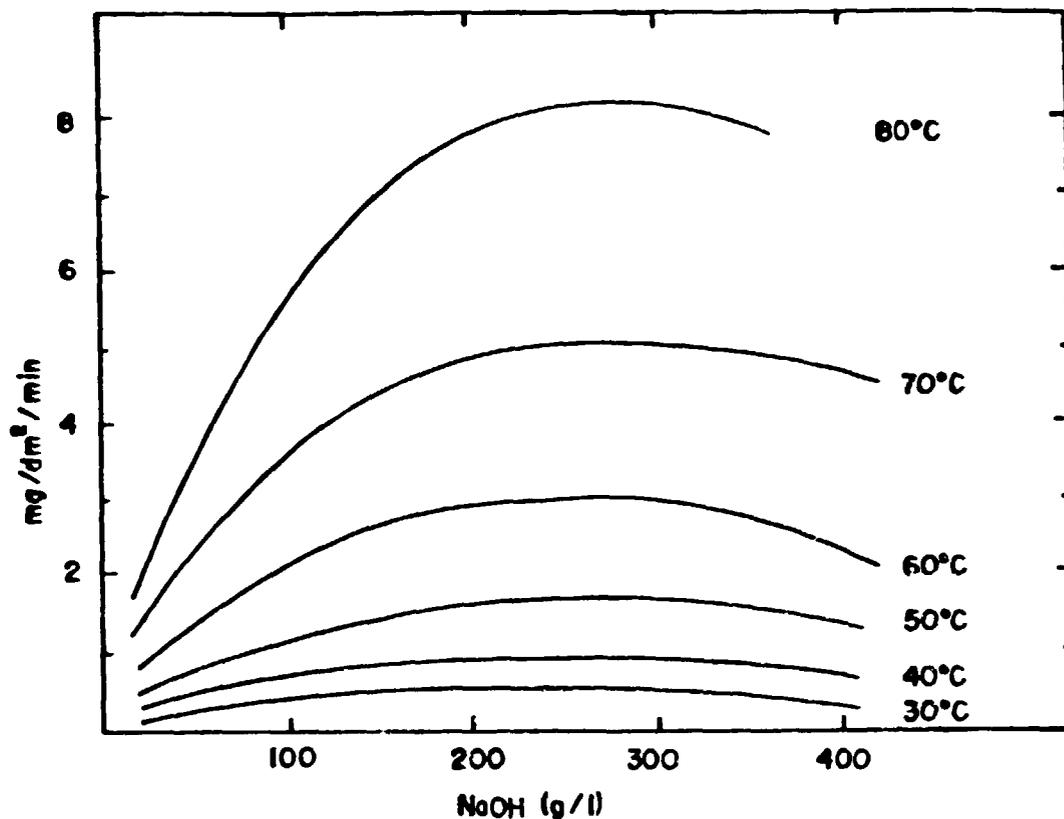


Figura 2.3 Taxa de remoção do alumínio de uma liga em função da concentração de NaOH, para várias temperaturas

ganês ou ferro, apresentam um aumento da concentração superficial desses elementos na sua superfície, originando uma camada cinza escura na superfície tratada.

Esses elementos apresentam baixa solubilidade em soluções alcalinas, mas podem ser dissolvidos seletivamente por certos ácidos ou por uma mistura destes. O ácido nítrico é o mais efetivo para esse tipo de remoção e é usado a uma concentração de 20% a 70%, à temperatura ambiente.

A tabela 2.4 mostra a composição e condições de operação de alguns desengraxantes alcalinos.⁽⁵¹⁾

Tabela 2.4 Composição e condições de operação de alguns desengraxantes alcalinos, para ligas de alumínio

Composição	Temperatura °C	Tempo de imersão
a) hidróxido de sódio: 18 a 62 g/l fosfato de sódio: 0,6 a 3 g/l	75 a 100	30 seg a 10 min
b) hidróxido de sódio: 1,5 a 5 g/l fosfato de sódio: 6 a 50 g/l carbonato de sódio: 6 a 50 g/l	75 a 100	2 a 5 min
c) carbonato de sódio: 5 a 15 g/l fosfato trisódico: 5g/l	95 a 115	2 a 5 min
d) carbonato de sódio: 10 a 40 g/l silicato de sódio: 5 a 10 g/l	75 a 90	2 a 5 min
e) carbonato de sódio: 3 a 6 g/l metassilicato de sódio: 3 a 6 g/l	75 a 90	2 a 5 min

2.3.4. Decapagem ácida

A decapagem ácida do alumínio é muito utilizada após o desengraxamento alcalino, mas também pode ser empregada independentemente ou em conjunto com outros tratamentos.

O tratamento de decapagem ácida tem como principal função remover os óxidos e as camadas escuras formadas por alguns elementos que constituem a liga, após o tratamento alcalino.

Entre os ácidos mais utilizados o ácido fluorídrico é o mais agressivo, na faixa de pH entre 1 e 4, e seus

efeitos são mostrados na figura 2.2. Os ácidos orgânicos, como: oxálico, cítrico, etc., atacam levemente a superfície do alumínio.

A tabela 2.5 relaciona algumas combinações de ácidos e as suas condições de aplicação e que são amplamente utilizados para a remoção de óxidos e outros produtos formados na superfície de alumínio, que atacam significativamente a maioria das ligas. (32)

Tabela 2.5 Composição e condições de aplicação de alguns decapantes ácidos para alumínio

Composição	Temperatura °C	Tempo de imersão
a) HNO_3 conc.: 10% a 50% em vol.	ambiente	30 a 60 seg
b) HNO_3 conc.: 75% em vol. HF 48% : 25% em vol.	ambiente	5 a 10 seg
c) HNO_3 conc.: 98% em vol. HF 48% : 2% em vol.	ambiente	30 a 60 seg
d) CrO_3 : 20 g/l H_3PO_4 85% : - 35 ml/l	105 a 111	2 a 10 min
e) H_3PO_4 85% : - 100 ml/l	ambiente	2 a 10 min
f) H_2SO_4 96% : - 100 ml/l HF 48% : - 40 ml/l	ambiente	30 a 60 seg
g) H_2SO_4 96% : - 100 ml/l CrO_3 : 35 g/l	80 a 100	1 a 5 min
h) H_2SO_4 96% : - 100 ml/l HNO_3 conc.: 50 ml/l	80 a 100	1 a 5 min

De todos os tratamentos químicos existentes para as superfícies de ligas de alumínio, o mais utilizado, apesar de atacar com intensidade a liga metálica, é o tratamento com hidróxido de sódio e ácido nítrico. (34)

O processo é constituído por um desengraxamento e uma decapagem, que são realizados em duas etapas.

Na primeira etapa, a peça de alumínio é colocada em uma solução de hidróxido de sódio de 5% a 10%, à temperatura de 60°C, durante um período de 30 segundos a 2 minutos, onde, geralmente, se emprega silicato de sódio à 1%, como inibidor, para retardar a ação decapante.

A peça sai com um aspecto cinza escuro, e após um enxague em água deionizada, coloca-se a peça em uma solução de volumes iguais de água e ácido nítrico. Esta solução dissolve os óxidos e os produtos formados pelo tratamento anterior, na superfície do alumínio, deixando a superfície limpa e com um aspecto claro.

A temperatura e o tempo de exposição na solução de hidróxido de sódio vai depender da liga utilizada.

As ligas de alumínio que possuem silício em sua composição devem passar, depois do tratamento com ácido nítrico, por uma solução decapante de ácido fluorídrico, para a remoção do silício da sua superfície.

A água a ser utilizada para a lavagem e neutralização das peças de alumínio, logo após o tratamento químico, deve ser deionizada, pois os sólidos deixados pela água na su

perfície do alumínio, após a secagem, podem afetar a aderência das camadas a serem depositadas posteriormente. (102)

2.4. ADERÊNCIA DA CAMADA DEPOSITADA

A aderência do material depositado em um substrato é um parâmetro de importância fundamental a ser controlado em um método de deposição.

Sobre o termo aderência existem várias definições; neste trabalho será considerado o termo fornecido pela ASTM⁽⁶⁶⁾ que define a "adesão ou aderência como a condição na qual duas superfícies são mantidas juntas por forças de valências ou por ancoragem mecânica ou pelas duas juntas". Essas forças de ligação podem ser forças de Van der Waals, eletrostáticas ou forças de ligações químicas.

O grau de aderência entre um depósito e seu substrato depende principalmente da microestrutura da camada formada na interface entre os dois. Alguns tipos de camadas formadas nessa interface que podem ocorrer, são:⁽⁶⁶⁾

a) camadas formadas por forças mecânicas, como consequência da porosidade áspera do substrato. Neste caso o material a ser depositado preenche os poros do substrato, com a formação de uma ancoragem mecânica, e a aderência vai depender das características físicas dos materiais em contato.

b) camadas formadas por ligações químicas, que são resultantes de reações químicas entre os átomos do mate-

rial depositado e os átomos da superfície do substrato.

c) camadas formadas por difusão, que são caracterizadas por uma constante alteração na estrutura cristalina e na composição de depósito e do substrato. Para que possa ocorrer a difusão do depósito no material do substrato, são necessárias que ocorram certas condições físicas de compatibilidade entre ambos os materiais.

Na prática, ocorrem simultaneamente vários tipos de processos na formação de camadas em uma interface, sendo que um único tipo raramente ocorre.

Os diferentes tipos de ligação de um depósito a um substrato produzem forças de adesão com energias entre 0,1 eV e 10 eV, e estas podem ser classificadas em sorção física, sorção química e ligação química.⁽⁴⁰⁾

O efeito de ancoragem pode ser considerado como uma sorção física, pois quando dois materiais com diferentes afinidades eletrônicas são combinados, ocorre a formação da dupla camada elétrica, que também contribui para a aderência. A sorção física contribui com uma energia de aproximadamente 0,5 eV para a adesão.

A sorção química, que é definida como a interação entre os átomos dos materiais e do substrato, resulta em fortes ligações quando os eletrodos são transferidos. A energia com as ligações químicas contribuem para a aderência varia de 0,5 eV a 10 eV, aproximadamente.⁽⁶⁰⁾

O grau de aderência de uma camada pode aumentar ou diminuir em função do tempo transcorrido desde sua deposição no substrato. Este efeito vai depender dos materiais envolvidos e também dos processos que podem ocorrer logo após a deposição, tais como: formação e/ou difusão do oxigênio na interface da camada depositada, formação de uma dupla camada elétrica na interface, etc.

Em resumo, a aderência de camadas em um substrato pode depender de uma série de parâmetros, como: tipos de materiais de formação do depósito e do substrato, a preparação do substrato antes da deposição e o próprio processo de deposição.

Operacionalmente, os materiais de formação do depósito e do substrato já estão na maioria das vezes pré-determinados, e após a execução da deposição é que será observado se a camada na interface será formada por forças mecânicas, por ligação química ou por difusão.

Quando se prevê que a aderência entre os materiais escolhidos poderá ser fraca, em alguns casos essa situação poderá ser melhorada com a utilização de camadas intermediárias que melhorarão a aderência entre o substrato e o material a ser depositado. (66)

A preparação do substrato antes de se efetuar a deposição, tem grande influência na aderência de um depósito, sendo necessário para cada caso específico, realizar um estudo detalhado sobre o tratamento mecânico e químico de sua superfície, a fim de se atingir condições ótimas para uma boa

aderência.

O modo pelo qual um material é depositado, também tem grande influência na aderência, pois é dele que se formam os diversos tipos de camadas na interface devido a forças mecânicas, ligações químicas, difusão ou uma combinação deles.

Os métodos usados para determinar o grau de aderência de um depósito em um substrato, podem ser classificados em mecânicos e não mecânicos.

Nos métodos mecânicos a aderência é medida por meio da aplicação de uma força na camada do depósito sobre o substrato e da verificação se a tensão mecânica na interface pode remover a camada do substrato.

Entre os métodos mecânicos podem ser citados os testes de "fita crepe", abrasão, curvatura, esforço de cisalhamento, ultra-som, riscagem e testes de vibração. Entre os testes não mecânicos estão os de difração de raios-X, testes térmicos, etc.

Na prática, na escolha do método mais apropriado para medir a aderência é importante conhecer entre outros parâmetros, se o método de medição pode ser efetuado sem destruir o material em teste e se pode fornecer resultados reprodutíveis. Também deve ser levado em consideração a simplicidade do sistema de medida e o tempo necessário para realizar a operação.

Por outro lado, o método de medida deve simular

tanto quanto possível o tipo do esforço a que o depósito e o substrato estarão sujeitos no decorrer do tempo das operações a que estarão submetidos.

C A P Í T U L O 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados para depositar por eletroforese uma camada de boro em cilindros de alumínio, estão relacionados em seguida, de acordo com as várias etapas do processo.

a) No tratamento da superfície do substrato de alumínio:

- gabinete para jateamento com areia, modelo BBE - 7570 da Blastibrás Tratamento de Metais Ltda;

- areias com diversas distribuições granulométricas;

- chapa aquecedora, modelo 176 A da Fanem Ltda.

b) Nos experimentos de deposição de boro:

- balança analítica, modelo H-14 da Metler;

- aparelho de ultra-som, modelo GA 360 com frequência de 25 kHz e potência de 360 W, da Thornton Inpec Eletrônica;

- agitador magnético, modelo 258 com regulador variável de velocidade, da Fanem Ltda;

- agitador mecânico, modelo 256, com regulador variável de velocidade, da Fanem Ltda;

- fonte estabilizada de tensão, modelo TCH-1500-100, com tensão de saída de 50 V_{cc} a 1500 V_{cc} e corrente de saída de 0 mA a 100 mA, da Tectrol Equipamentos Eletrônicos Ltda;

- multímetro digital, modelo SME 2060 de 4^{1/2} dígitos, da SME Instrumentos;

- sistema de refrigeração, formado pela mistura de água e gelo;

- analisador de tamanho de partículas marca Sedigraph, modelo 5000 D;

- sistema para medidas do potencial zeta, Zeta-Meter System 3.0, conforme desenho esquemático mostrado na figura 3.16;

- sistemas para a execução da deposição eletrolítica, conforme discriminação no item 3.2.2.

c) No controle de qualidade da camada de boro depositada no substrato de alumínio:

- sistema de agitação da Spex Mixer/Mill 8000, da

Spex Industries, Inc.;

- sistema do vibrador de peneiras Produtest, modelo T, com regulador de intensidade de vibração, da Telastem Ltda.

3.1.2. Materiais e reagentes

Para a realização dos testes com a finalidade de definir e otimizar os parâmetros para a deposição de boro por eletroforese, foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- tubos de alumínio 50 S com altura de 55,4 mm , diâmetro externo de 31,7 mm e diâmetro interno de 28,2 mm, da Alcan;

- carbeto de boro (B_4C) de composição isotópica natural, da Norton Company;

- boro, amorfo, de composição isotópica natural, da Merck;

- boro-10, amorfo, enriquecido em 90,1%, com pureza química de 91%, da CEA-ORIS, França;

- cloreto de magnésio, da Ecibra reagentes analíticos;

- álcool isopropílico, P.A., anidro, da Carlo Erba;

- acetona, P.A., da Merck;

- álcool etílico 95%, P.A., da Carlo Erba;
- tetracloreto de carbono, 99,5%, P.A., da Carlo Erba;
- hexano, P.A., da Carlo Erba;
- detergente neutro, Extran MA-02, da Merck.

3.1.3. Procedimento Experimental para a realização dos testes

Os testes preliminares para a deposição de boro pelo método de deposição eletroforética na parte externa dos substratos de alumínio, foram realizados utilizando-se carbono de boro (B_4C) de composição isotópica natural, da Norton Company, e para a realização dos testes de definição e otimização dos parâmetros de deposição, utilizou-se o boro amorfo, de composição isotópica natural da Merck.

O procedimento utilizado nesse trabalho para a deposição de boro por eletroforese em substrato de alumínio, foi realizado obedecendo a seguinte seqüência: preparação da superfície metálica por processos de desengraxamento e decapagem, preparação da suspensão de boro, a deposição propriamente dita e o controle da qualidade da camada de boro depositada no substrato de alumínio.

Este controle de qualidade é realizado ao lado do julgamento visual da qualidade do depósito de boro, dando-se importância à aderência do material no substrato.

A liga de alumínio utilizada como substrato para

a realização dos testes de deposição do boro, foi a liga 50 S da Alcan, a mesma utilizada na construção dos protótipos das câmaras de ionização compensada e não compensada para a detecção de nêutrons.

As tabelas 3.1 e 3.2 mostram, respectivamente, a composição química da liga 50 S e a sua equivalência com as normas internacionais. (05)

Tabela 3.1 Composição química da liga 50 S da Alcan

Elementos	peso em %
Alumínio (min)	97,70
Cobre	0,10
Ferro	0,35
Magnésio	0,45 - 0,85
Silício	0,30 - 0,60
Zinco	0,05
Titânio	0,10
Cromo	0,10
Outros	0,15

Tabela 3.2 Equivalência entre normas internacionais do alumínio 50 S da Alcan

País/Órgão	Denominação
Brasil/ABNT	6063
USA/AA-ASTM	6063
Alemanha/DIN	AlMgSi 0,5
Itália/UNI	P-AlMgSi
França/Nf-71R	A-GS
Inglaterra/BS	H 9

3.1.3.1 Preparação da superfície metálica

A preparação da superfície do substrato de alumínio antes da deposição da camada de boro é realizada obedecendo a seguinte seqüência: jateamento da peça com areia de distribuição granulométrica entre 45 μm e 53 μm , com a finalidade de aumentar a rugosidade do metal e como consequência melhorar a aderência do depósito. Em seguida, é realizada uma limpeza da peça com o detergente neutro Extran MA-02, com o auxílio do aparelho de ultra-som.

A peça é mergulhada em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a uma concentração de 5%, (v/v) em uma temperatura variando de 60°C a 70°C, durante cinco minutos. A peça ao ser retirada da solução apresenta uma cor cinza escuro, e após um enxágue em água deionizada é colocada por dois minutos em uma solução de partes iguais de ácido nítrico e água.

Esta última solução dissolve todos os produtos e óxidos formados na superfície do alumínio após o seu tratamento com o hidróxido de sódio, deixando a superfície clara, limpa e uniforme.

Como a liga de alumínio utilizada possui em sua composição química o elemento silício, que pode prejudicar a deposição do boro na superfície metálica, a peça é em seguida colocada em uma solução decapante à temperatura ambiente, por um minuto.

A solução decapante é formada pela seguinte mistura: 50% de ácido nítrico concentrado, 25% de ácido sulfúrico concentrado e 120 g/l de difluoreto de amônia. Esta solução irá fornecer uma superfície livre do contaminante e com um acabamento acetinado o que melhorará a ancoragem do depósito.

Após cada etapa de desengraxamento e decapagem, a peça é neutralizada utilizando para esse procedimento lavagens sucessivas com água deionizada.

Finalmente, a peça é enxaguada com álcool isopropílico P.A. para completar a sua secagem e imediatamente colocada na suspensão de boro para a deposição da camada.

Nas figuras 3.1, 3.2, 3.3, tem-se as fotografias da superfície original do alumínio 50S e logo após os tratamentos de jateamento com areia e desengraxamento e decapagem.



Figura 3.1 Fotografia da superfície do alumínio 50S no estado original antes do tratamento mecânico e químico.

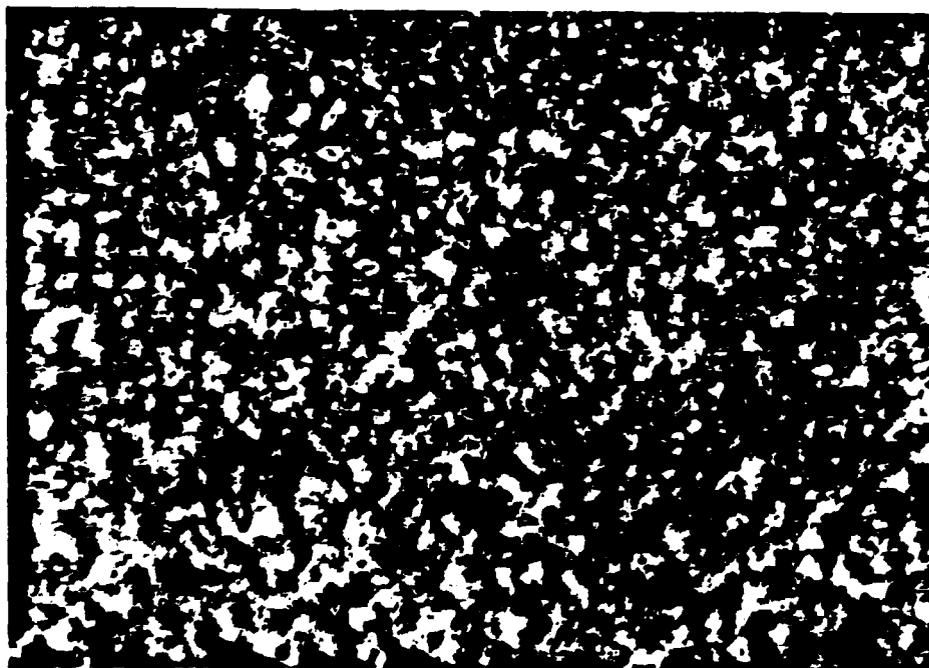


Figura 3.2 Fotografia da superfície do alumínio 50 S após o jateamento com areia de distribuição granulométrica entre 45 μm e 53 μm .

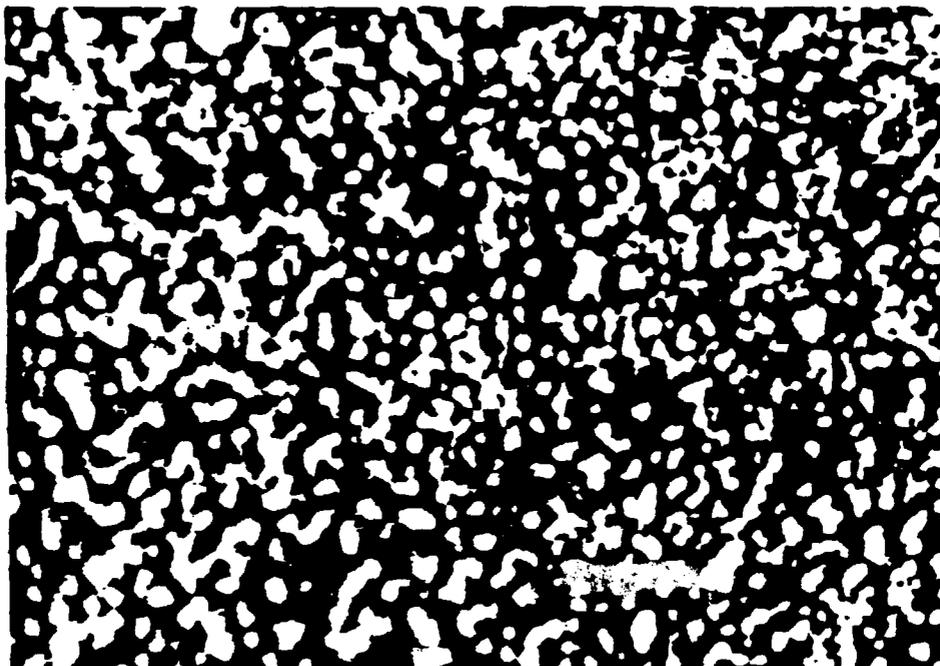


Figura 3.3 Fotografia da superfície do alumínio 50 S após o tratamento mecânico e de desengraxamento e decapagem.

3.1.3.2. Preparação da suspensão de boro

A suspensão de boro é preparada colocando-se o pó em uma pequena quantidade de álcool isopropílico e a sua homogeneização é feita pelo sistema de ultra-som, durante cinco minutos.

Este material homogeneizado é transferido para o sistema de eletroforese no qual é adicionado o álcool isopropílico em uma quantidade suficiente para recobrir a área do substrato de alumínio a ser revestida, conforme a figura 3.4.

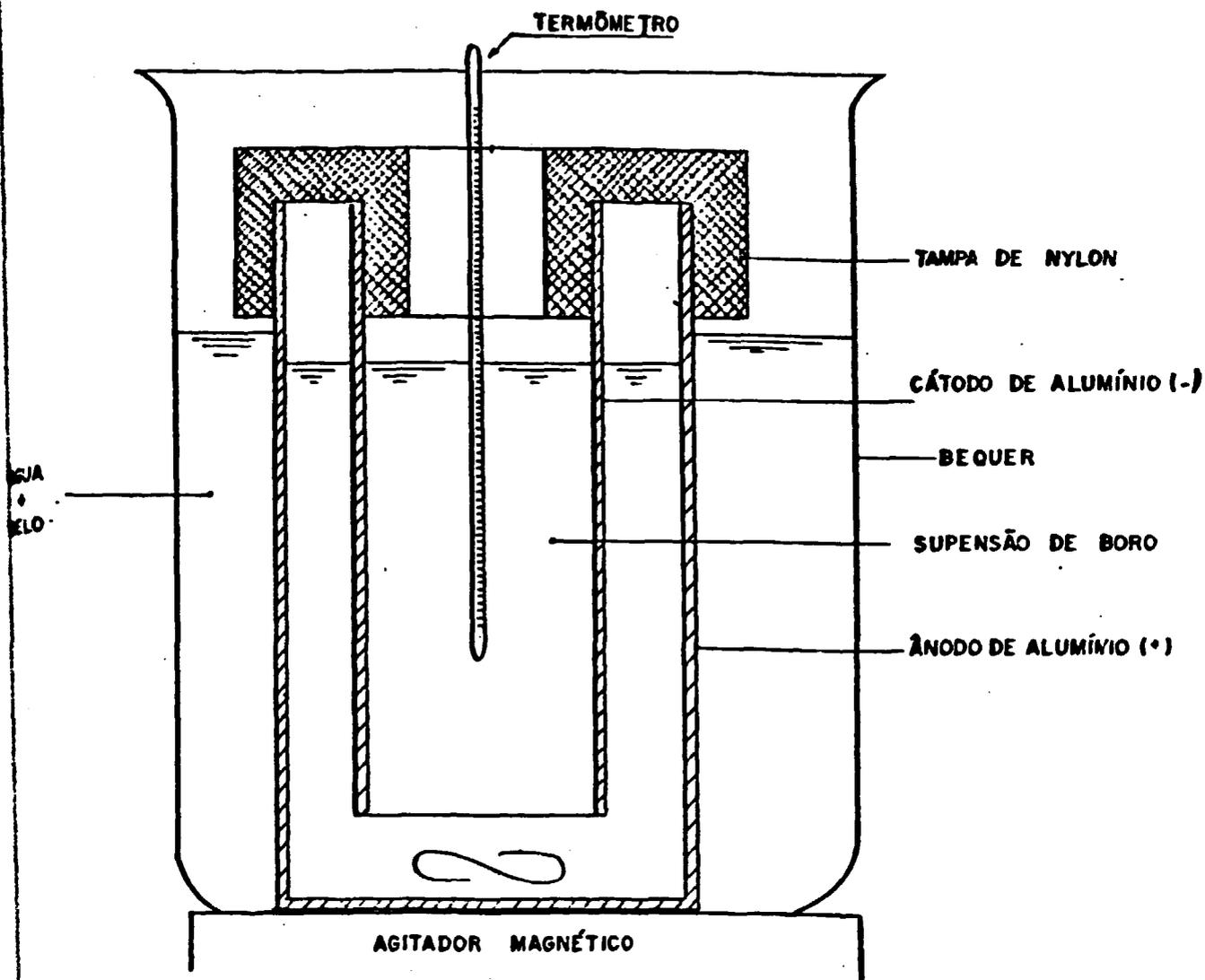


Figura 3.4 Sistema para a deposição de boro em substratos de alumínio.

Em seguida, coloca-se o cloreto de magnésio que atuará como eletrólito-ativador, e a suspensão é mantida homogeneizada por meio de agitação magnética.

3.1.3.3. A deposição eletroforética

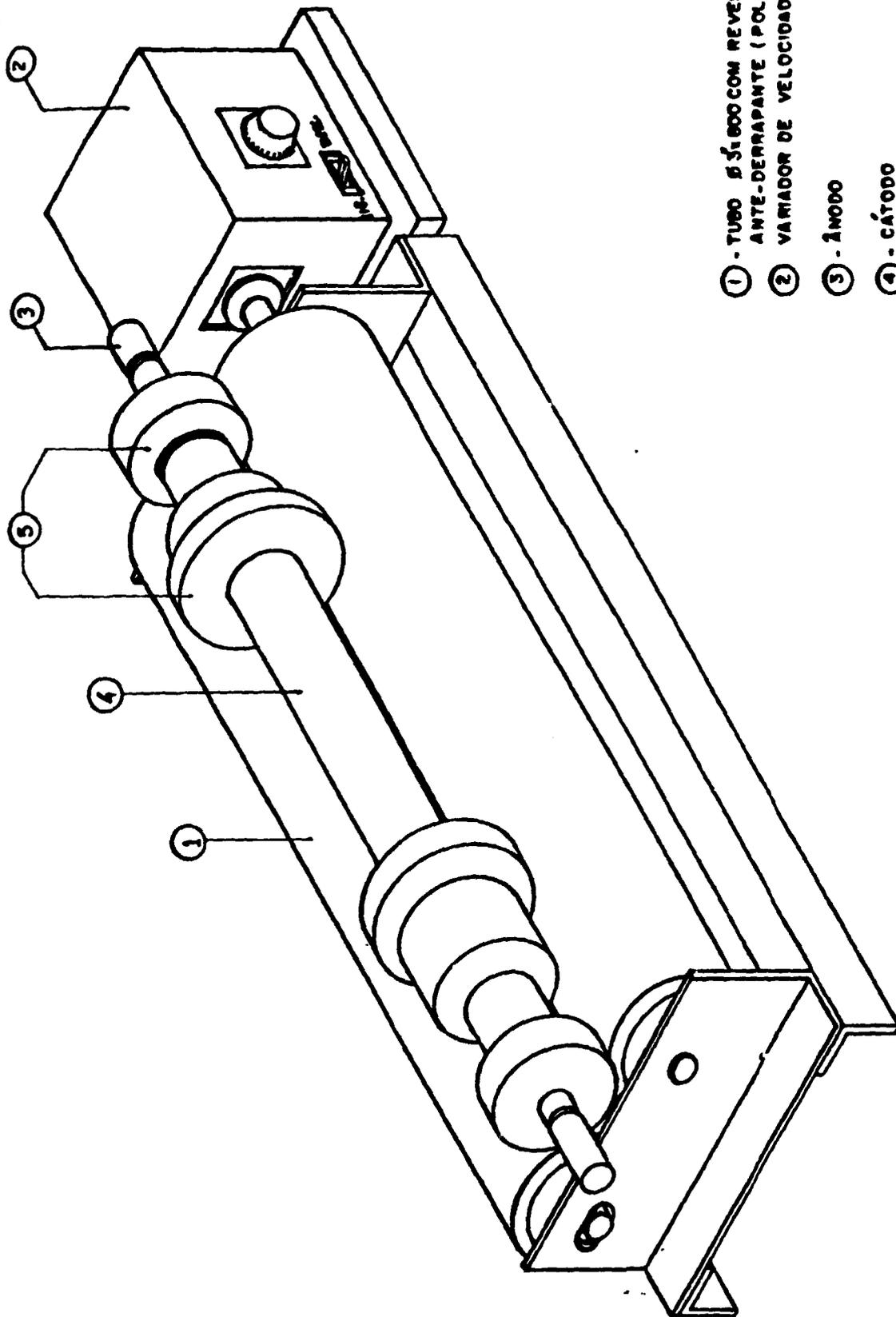
Para a realização da deposição de boro por eletroforese, a suspensão é resfriada até atingir uma temperatura entre 10°C e 13°C , e então o substrato de alumínio, previamente limpo e pesado, é mergulhado na suspensão e conectado ao polo negativo da fonte de tensão, para atuar como cátodo durante o processo de deposição.

Este cilindro de alumínio está envolto por um segundo tubo cilíndrico do sistema de deposição, a uma distância de 10 mm e conectado ao polo positivo da fonte de alta tensão, atuando como ânodo.

Aplica-se aos eletrodos uma tensão de vários volts, C.C., por um período de tempo pré-estabelecido e desse modo o substrato de alumínio é recoberto por uma camada de boro, no seu lado externo, pois as partículas de boro foram carregadas positivamente como consequência da adição do cloreto de magnésio.

Para a realização do depósito de boro no lado interno do cilindro de alumínio, o ânodo é colocado internamente ao cátodo, como pode ser observado na figura 3.5.

Durante o processo de eletroforese, a suspensão é agitada para evitar a sua sedimentação e conseqüentemente



- ① - TUBO BÓRICO COM REVESTIMENTO ANTE-DERRAPANTE (POLIURETANO)
- ② - VARIADOR DE VELOCIDADE
- ③ - ÂNODO
- ④ - CÁTODO
- ⑤ - TAMPAS DE NYLON

Figura 3.5. Arranjo experimental para a deposição de boro nas paredes internas de cilindros de alumínio.

um acúmulo do depósito de boro na parte inferior do cilindro de alumínio.

Após o período de tempo necessário para completar o depósito de boro, o cilindro de alumínio é colocado em um dessecador à vácuo, por vinte minutos para a evaporação do solvente. Em seguida, efetua-se sua pesagem na balança analítica para determinar o rendimento de deposição, pela variação de massa.

Adotando-se o procedimento descrito acima, estudou-se sistematicamente a influência dos seguintes parâmetros na deposição de boro em substrato de alumínio por eletroforese: o tipo e a concentração do eletrólito adicionado à suspensão, o meio de dispersão, o tipo de material do ânodo, a distância entre os eletrodos, a agitação e a temperatura da suspensão durante o processo de deposição, a diferença de potencial entre os eletrodos, o tempo de deposição, a concentração de boro na suspensão e os valores do potencial zeta.

A medida da eficiência do processo de deposição foi feita pelo controle da qualidade de adesão e uniformidade da camada depositada, além do cálculo do rendimento de deposição.

3.1.4. Determinação do rendimento de deposição

Para outros fatores constantes o rendimento de deposição da camada de boro em substrato de alumínio depende do tempo de deposição e da diferença do potencial entre os eletrodos.

Para a determinação do rendimento de deposição, podem ser utilizados os seguintes critérios:

- análise do elemento na suspensão, após a realização da deposição;

- realização de uma segunda deposição com a mesma suspensão utilizada inicialmente, e com a massa encontrada nos dois depósitos, determina-se o rendimento;

- pesagem do cilindro de alumínio antes e após a operação; com os dados da massa inicial de boro na suspensão e da massa depositada no eletrodo, obtém-se o rendimento de deposição.

Para a agilização do processo, neste trabalho, optou-se pelo último procedimento citado, tendo-se obtido resultados reprodutíveis.

3.2. DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS BÁSICOS DE DEPOSIÇÃO

3.2.1. Introdução

Conforme mencionado anteriormente, a parte experimental deste trabalho consistiu na definição e otimização dos parâmetros para a deposição de boro em cilindros de alumínio, apresentando um alto grau de aderência e boa uniformidade.

Os dados foram obtidos seguindo-se os procedimentos descritos nos itens 3.1.3. e 3.1.4. e utilizando-se o sistema de eletroforese mostrado na figura 3.4.

Partindo de uma quantidade fixa de boro para recobrir uma área de $38,9 \text{ cm}^2$, de tal modo que a massa superficial depositada fosse de aproximadamente 1 mg/cm^2 , realizaram-se experimentos preliminares seguindo-se as condições sugeridas por Maroto, A.J.G. & Merlo Flores, J. ⁽⁵⁶⁾. Com os resultados desses ensaios preliminares, passou-se a estudar a influência de cada um dos parâmetros, separadamente.

3.2.2. Projeto e construção do sistema de deposição

O sistema utilizado neste trabalho para a deposição de boro em substratos de alumínio foi projetado para satisfazer as seguintes especificações:

- possuir um bom sistema de agitação para manter em suspensão as partículas de boro, garantindo a uniformidade da camada depositada;
- ser quimicamente resistente aos produtos que formam a suspensão;
- apresentar uma boa condutividade térmica para permitir o resfriamento da suspensão durante a eletrodeposição;
- ser de fácil manuseio.

Foram projetados, construídos e testados vários arranjos experimentais e os que apresentaram um melhor desempenho são descritos em seguida.

A figura 3.4 mostra o sistema escolhido para a

deposição de boro tanto na parte externa como também na interna dos cilindros de alumínio porque ele pode funcionar tanto como uma célula eletroforética (no caso de deposição externa) como também como um reservatório da suspensão de boro no caso de deposição na parte interna do cilindro. Neste último caso o ânodo é colocado internamente ao cátodo de alumínio.

Convém ressaltar que além da facilidade do uso desse sistema para realizar a deposição de boro no substrato de alumínio, este apresentou um bom desempenho para recobrir cilindros de até 50 cm de comprimento.

A figura 3.5 mostra o arranjo experimental construído para depositar boro nas paredes internas de cilindros de alumínio. Esse arranjo pode ser utilizado para cilindros de alumínio com até, aproximadamente, 1 m de comprimento.

A suspensão de boro é introduzida dentro do cilindro de alumínio a ser recoberto, sendo este vedado por tampas de nylon que também funcionam como isoladores entre o ânodo e o cátodo.

Em seguida, este cilindro é colocado sobre dois tubos rotatórios de alumínio, perfeitamente paralelos, e acionados por um motor.

Com este sistema, o cilindro de alumínio contendo a suspensão de boro, é girado em torno do seu eixo de rotação com uma velocidade controlada durante a deposição.

3.2.3. Escolha do material do ânodo

Durante a deposição de boro pelo processo de eletroforese, ocorre em paralelo o fenômeno da eletrólise. Ao ser aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos, a condução da corrente através da solução é acompanhada de reações químicas que ocorrem nos eletrodos, isto é, uma redução no cátodo e uma oxidação no ânodo.

Ao ocorrer a oxidação no ânodo este se dissolve formando cátions metálicos que passam para a solução e são reduzidos e depositados no cátodo.

Nessas condições, seria desejável o uso de ânodos inertes, por exemplo a platina, mas face a indisponibilidade do uso desse material, testaram-se outros que não provocassem uma contaminação substancial no depósito de boro e também que não afetassem a sua aderência.

Os ânodos utilizados foram construídos conforme o esquema mostrado na figura 3.4, e as deposições de boro em substratos de alumínio foram realizadas obedecendo as seguintes condições: concentração de boro no álcool isopropílico, 0,35 mg/ml; concentração de cloreto de magnésio, 500 ppm; diferença de potencial entre os eletrodos, 500 V; temperatura inicial da suspensão, 15°C; tempo de deposição, 20 minutos; distância entre os eletrodos, 10 mm; velocidade de agitação da suspensão, 1000 rpm (rotações por minuto).

O controle do nível de contaminação na camada de boro depositada no substrato de alumínio, foi realizado pela

Divisão de Radioquímica, do Departamento de Física e Química Nucleares do IPEN, utilizando a técnica de análise por ativação com nêutrons.

Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 3.3.

Tabela 3.3. Determinação do nível de contaminação na camada de boro depositada no substrato de alumínio, pela técnica de análise por ativação com nêutrons

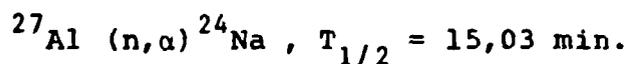
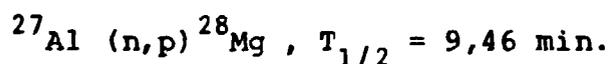
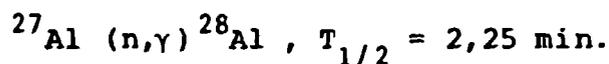
Material do ânodo	Elementos contaminantes	Quantidade no boro não depositado	Quantidade no boro depositado no alumínio
Aço inox-304	Fe	0,093 ± 0,016%	1,35 ± 0,17%
	Cr	0,0034 ± 0,0002%	0,33 ± 0,04%
	Mn	70 ppm	435 ppm
Cobre com camada de estanho	Cu	não detectado	0,23%
	Sn	não detectado	1,8%
Cobre com camada de níquel	Cu	não detectado	0,067%
	Ni	< 0,05%	1,1%

Esses resultados demonstram que há uma contaminação significativa no depósito de boro, dos elementos que tomam parte, em quantidade significativa, na composição dos ânodos testados.

Apesar dos elementos níquel, cobre, estanho, ferro, cromo e manganês (constituintes dos ânodos testados), possuem uma seção de choque de ativação baixa para nêutrons térmicos e produzirem radioisótopos de meia-vida curta, não é

conveniente a sua presença nos depósitos de boro, pois a atividade formada por esses elementos pode alterar as características de funcionamento dos detectores de nêutrons que utilizarão esses cilindros como eletrodos.

Com base nestas considerações, optou-se por usar ânodos de alumínio, o mesmo material utilizado como substrato, o qual é apropriado para aplicações nucleares, pois possui uma baixa secção de choque de ativação para nêutrons térmicos ($\sigma = 0,23b$). Após a sua irradiação no reator, o alumínio forma os seguintes radioisótopos conforme as reações:



Como os radioisótopos formados possuem meia vida curta, eles não alteram as características de funcionamento dos eletrodos com o depósito de boro.

3.2.4. Controle de qualidade da superfície do substrato de alumínio

Com a finalidade de verificar se o processo de desengraxamento e decapagem com hidróxido de sódio e mistura de ácidos, contaminariam a superfície do substrato de alumínio, alterando portanto a sua qualidade para uso em aplicações nucleares, determinou-se o teor do elemento sódio por

meio de análise por ativação com nêutrons, executado pela Divisão de Radioquímica do Departamento de Física e Química Nucleares do IPEN.

Prepararam-se amostras de alumínio 50 S, que foram submetidas a dois tipos diferentes de desengraxamento e decapagem e em seguida submetidas a análise por ativação neutrônica.

Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 3.4.

Tabela 3.4 Concentração de sódio na superfície do alumínio 50 S após o processo de desengraxamento e decapagem.

Alumínio 50 S	Concentração de sódio (ppb)
- sem tratamento químico	não determinado
- com tratamento de NaOH e HNO ₃	0,10
- com tratamento de NaOH e HNO ₃ + HF	0,74

Pelos resultados obtidos, pode-se observar que a contaminação de sódio na superfície do alumínio 50 S, após o processo de desengraxamento e decapagem, foi considerada insignificante não alterando as suas características para aplicações nucleares.

Verificou-se também se os processos de desengraxeamento e decapagem utilizados não afetavam as tolerâncias dimensionais da peça já usinada.

Para tanto, realizaram-se testes de desengraxeamento e decapagem em peças de alumínio já usinadas e observou-se que apesar do tratamento com hidróxido de sódio e os ácidos utilizados atacarem a superfície da liga, fazendo com que as peças tivessem uma perda de aproximadamente 10% de seu peso, essa variação não influenciou as medidas de tolerância das peças.

3.2.5. Distribuição granulométrica do boro

Com o objetivo de verificar se a distribuição granulométrica das partículas do boro empregado nas experiências estava na faixa ideal para ser depositado por eletroforese, realizou-se a análise de tamanho de partículas pela técnica de sedimentação em meio líquido.

O equipamento utilizado foi o analisador de tamanho de partículas marca Sedigraph, modelo 5000 D, pertencente a Indústria Metal Leve, e que mede a taxa de sedimentação das partículas em um meio líquido.

A análise é efetuada automaticamente e apresenta o diâmetro esférico equivalente, em relação ao percentual acumulativo em peso, de todas as partículas menores que o tamanho indicado e esta concentração é determinada por meio de um pequeno feixe colimado de raios-X de baixa energia. (62)

Os resultados da curva de distribuição granulométrica revelaram que o boro apresenta uma faixa estreita na distribuição de tamanho de partículas, pois 90% das partículas são menores que $2,8 \mu\text{m}$ e 50% são menores que $2,6 \mu\text{m}$, sendo portanto adequada a sua utilização na deposição por eletroforese em substratos de alumínio.

A figura 3.6 mostra a distribuição granulométrica das partículas de boro.

3.2.6. Escolha do meio de dispersão

Para a escolha do meio de dispersão, realizaram-se experimentos com diferentes líquidos orgânicos, fixando-se a concentração de boro em 25 mg para 80 ml do líquido e como eletrólito 80 ppm de cloreto de magnésio.

O ânodo utilizado foi de alumínio e a distância entre os eletrodos foi mantida em 10 mm. Aplicou-se um potencial de 500 V entre os eletrodos por 20 minutos, a temperatura da suspensão durante a deposição foi mantida entre 13°C e 15°C e com uma velocidade de agitação de aproximadamente 1000 rpm.

Os líquidos testados como meios dispersantes e algumas de suas propriedades se encontram na tabela 3.5.⁽⁴⁸⁾

Pelos resultados obtidos observou-se que o melhor rendimento de deposição e com uma camada uniforme, foi obtido utilizando-se o álcool isopropílico como meio de dispersão.

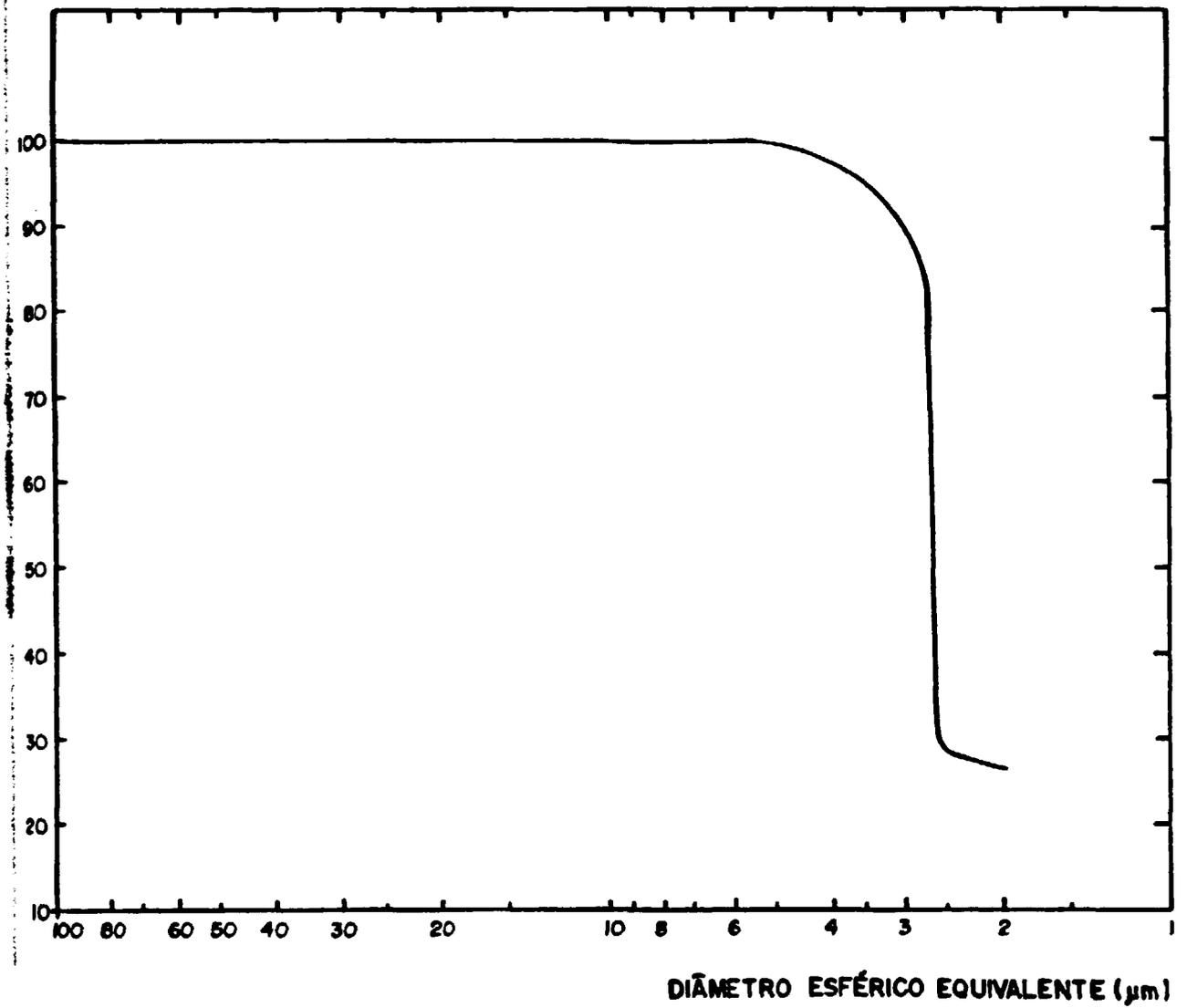


Figura 3.6 Distribuição granulométrica das partículas de boro

Tabela 3.5 Propriedades dos líquidos orgânicos utilizados como meio de dispersão

Líquidos	Viscosidade (m poises)	Ponto de Ebulição °C	Constante Dielétrica	Condutividade elétrica (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)
Acetona	3,311	56,2	20,7	2 x 10 ⁻⁸ (25°C)
Alcool etílico	11,943	78,4	24,3	1,35 x 10 ⁻⁹ (25°C)
Alcool isopropílico	23,702	82,4	18,3	3,5 x 10 ⁻⁶ (25°C)
Tetracloreto de carbono	9,578	76,8	2,24	4 x 10 ⁻¹⁸ (18°C)
Hexano	3,258	68,7	1,89	1 x 10 ⁻¹⁸ (18°C)
Obs.: todas as propriedades foram determinadas a 20°C, exceto as indicadas entre parênteses				

Com a utilização da acetona obteve-se uma camada uniforme mas o rendimento de deposição foi inferior, em torno de 30%, em relação ao obtido com o álcool isopropílico.

Por outro lado, com a utilização do álcool etílico, obteve-se um depósito floculento, granulado, não aderente ao substrato e apresentando um rendimento menor do que com os outros dispersantes.

Na figura 3.7 tem-se a fotografia do depósito de boro mostrando as irregularidades provenientes do uso do álcool etílico como meio de dispersão.

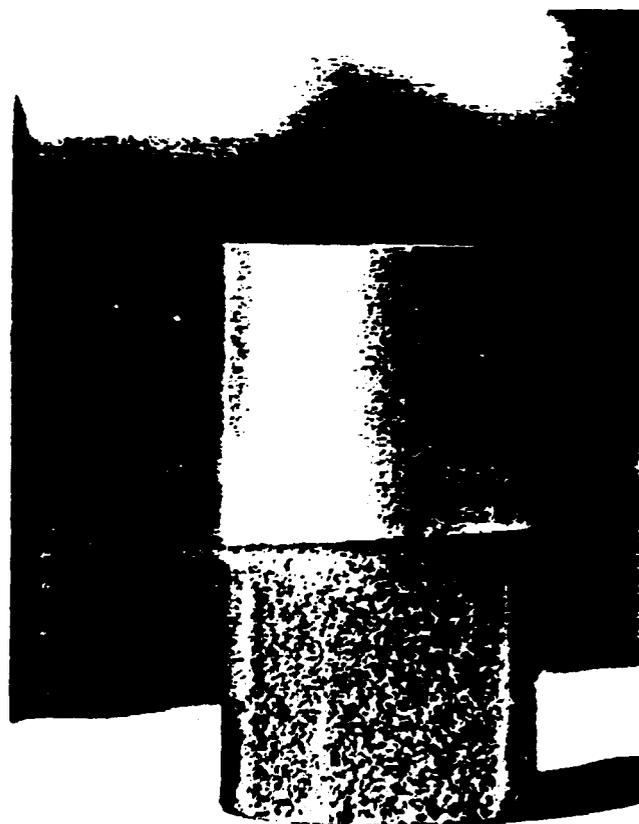


Figura 3.7 Fotografia do depósito de boro no substrato de alumínio obtido com a utilização de álcool etílico como meio de dispersão

Com a utilização do tetracloreto de carbono e do hexano, não se observou a deposição de boro, mesmo aumentando-se a diferença de potencial entre os eletrodos e o tempo de deposição. Este comportamento pode ser atribuído à baixa condutividade elétrica desses líquidos.

Optou-se portanto, pela escolha do álcool isopropílico como meio de dispersão. Convém ressaltar que este álcool deve ser anidro, porque uma quantidade de água em sua composição maior do que 0,2%, afeta a uniformidade e a aderência da camada depositada, além do rendimento de deposição.

3.2.7. Escolha do eletrólito

Realizaram-se testes de deposição de boro em substratos de alumínio, com alguns tipos de eletrólitos normalmente utilizados para a deposição de outros materiais.

Considerando que o eletrólito adicionado na suspensão passa a fazer parte da camada depositada, procurou-se escolher, entre as várias substâncias existentes, aquela que além de aumentar a taxa de deposição fornecesse um mínimo de contaminação na camada de boro depositada.

Mantendo-se constantes os demais parâmetros de deposição, como, a concentração de boro no álcool isopropílico, o material do ânodo, a distância entre os eletrodos, a velocidade de agitação e a temperatura da suspensão durante a deposição, a diferença de potencial entre os eletrodos e o tempo de deposição, testaram-se os seguintes eletrólitos: ácido acético concentrado a 20% em volume, ácido nítrico a 6% e a

30% em volume, ácido tânico a 10% em peso e cloreto de magnésio com várias concentrações.

Os resultados obtidos com o uso do ácido acético concentrado e a 20% em volume não foram satisfatórios, pois o rendimento máximo de deposição foi em torno de 13% apresentando camadas de boro sem uniformidade e aderência.

Com a utilização do ácido nítrico à 6% e a 30% em volume, o rendimento de deposição foi ainda mais baixo, em torno de 2%, e a camada de boro depositada não apresentou aderência, soltando-se imediatamente do substrato de alumínio após a deposição.

Ao se utilizar o ácido tânico como eletrólito, o rendimento foi de 45%, que é maior do que os anteriores, mas a camada de boro foi depositada sem a uniformidade e a aderência requeridas.

Entre os cloretos disponíveis, normalmente utilizados como eletrólitos, optou-se pelo cloreto de mangésio, que apesar de possuir uma condutividade elétrica em solução menor que algumas outras substâncias, como o cloreto de potássio ou o cloreto de sódio, ao ser irradiado com nêutrons não produz radioisótopos de meia-vida longa que podem afetar a funcionalidade dos eletrodos recobertos com boro, a serem utilizados na construção de detectores de nêutrons.

Foram realizadas deposições variando-se a concentração de cloreto de magnésio de 100 ppm a 1000 ppm e o rendimento obtido foi sempre em torno de 100%, com camadas de boro apresentando boa uniformidade e aderência, sendo portan-

to considerado satisfatório para a finalidade desta pesquisa.

3.2.8. Velocidade de agitação da suspensão

A agitação da suspensão durante a deposição do boro, por eletroforese, nos substratos de alumínio, é importante para evitar a sedimentação das partículas e conseqüentemente um acúmulo do depósito de boro na parte inferior do cilindro de alumínio.

Para determinar qual a melhor velocidade de agitação da suspensão de boro, realizaram-se experiências de deposição de boro em substratos de alumínio com velocidades de agitação da suspensão entre 500 rpm e 2500 rpm.

Quando foi utilizada uma velocidade de agitação da suspensão de boro em torno de 500 rpm, observou-se que havia um excesso do material na porção inferior do substrato de alumínio, por causa da decorrência de sedimentação durante o processo de deposição.

Para velocidades maiores, entre 1800 rpm à 2500 rpm, observou-se um acúmulo de partículas de boro na porção superior do substrato de alumínio, o que por sua vez torna a camada depositada sem a uniformidade desejada.

Nos ensaios realizados com velocidades intermediárias entre 500 rpm a 1800 rpm, a melhor velocidade de agitação da suspensão de boro foi em torno de 1000 rpm, sendo portanto, considerada a ideal para manter as partículas de boro em suspensão e com isso conseguir camadas com boa uniformida-

de nos substratos de alumínio.

3.2.9. Distância entre os eletrodos

Após a realização de várias experiências, observou-se que a distância entre os eletrodos afetava a qualidade da camada de boro depositada no que se refere a uniformidade.

Mantendo-se a distância entre os eletrodos durante a deposição, entre 3 mm a 5 mm, independentemente da velocidade de agitação da suspensão, observou-se que a camada de boro depositada não era uniforme, pois o sistema de agitação não homogeneizava a suspensão ao longo de toda a área do substrato de alumínio a ser recoberta.

Para um intervalo de 5 mm a 20 mm, a melhor distância entre os eletrodos, verificada experimentalmente, foi de 10 mm, mantendo-se fixos todos os outros parâmetros de deposição. É importante ressaltar que uma distância maior entre os eletrodos implicaria num aumento da diferença de potencial entre os eletrodos e no volume da suspensão.

3.2.10. Temperatura da suspensão

Durante a deposição do boro nos substratos de alumínio, ao aplicar-se a diferença de potencial entre os eletrodos, a temperatura da suspensão aumenta consideravelmente, tornando a camada de boro depositada quebradiça, não aderente e não uniforme.

Portanto, tornou-se necessário manter a solução

resfriada durante a deposição. Após vários ensaios, verificou-se que a faixa ideal de temperatura da suspensão durante a deposição era de 10°C a 13°C.

3.3. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA A DEPOSIÇÃO DE BORO POR ELETROFORESE

3.3.1. Variação da diferença de potencial entre os eletrodos

Os experimentos tiveram como objetivo verificar o rendimento e a qualidade da deposição de boro em substrato de alumínio, em função da variação da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.

Mantendo-se constantes os outros parâmetros mencionados nos itens anteriores, como: tipo de eletrólito, meio de dispersão, material do ânodo, distância entre os eletrodos, velocidade de agitação e temperatura da suspensão durante a deposição, realizaram-se experiências utilizando-se uma suspensão de boro em álcool isopropílico com uma concentração de 0,8 mg/ml, para recobrir uma área de 38,9 cm².

Aplicou-se uma diferença de potencial entre os eletrodos que variou de 300 V a 1000 V, para diversas concentrações de cloreto de magnésio e para diferentes tempos de duração da deposição.

Dos resultados obtidos, mostrados nas figuras 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11, nota-se que há um aumento do rendimento de deposição em função do aumento da diferença de poten-

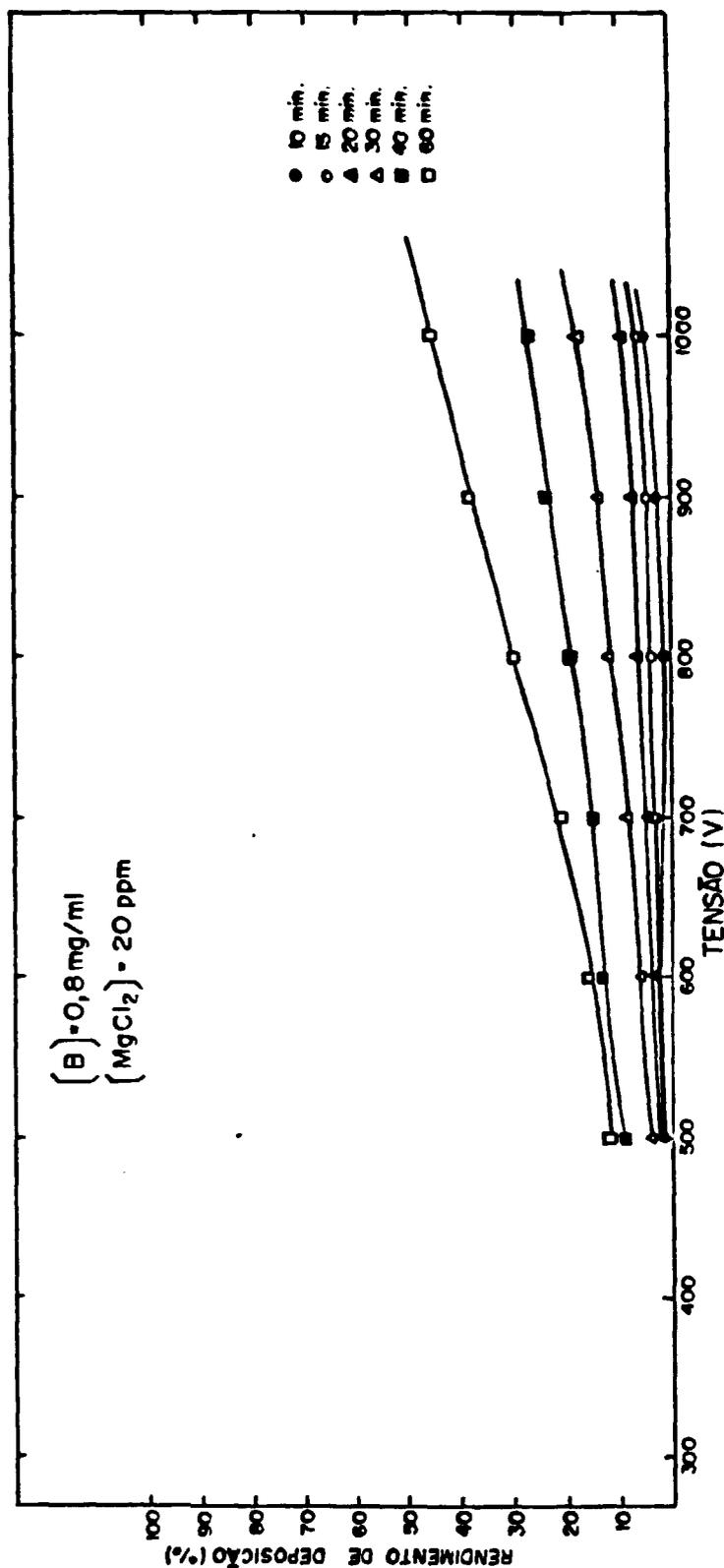


Figura 3.8 Rendimento de deposição em função da diferença de potencial entre os eletrodos, para uma concentração de 20 ppm de cloreto de manganês e diferentes tempos de deposição.

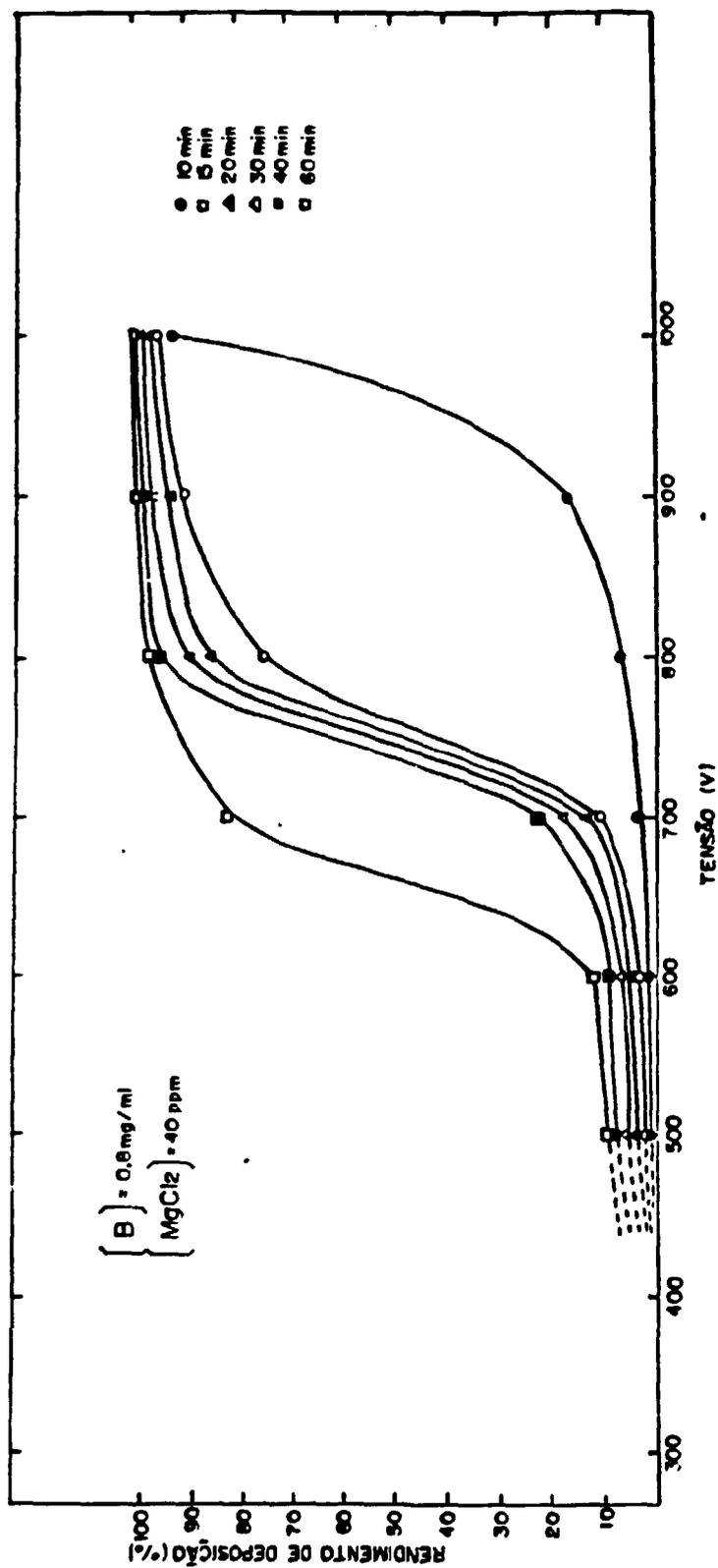


Figura 3.9 Rendimento de deposição em função da diferença de potencial entre os eletrodos, para uma concentração de 40 ppm de cloreto de magnésio e diferentes tempos de deposição.

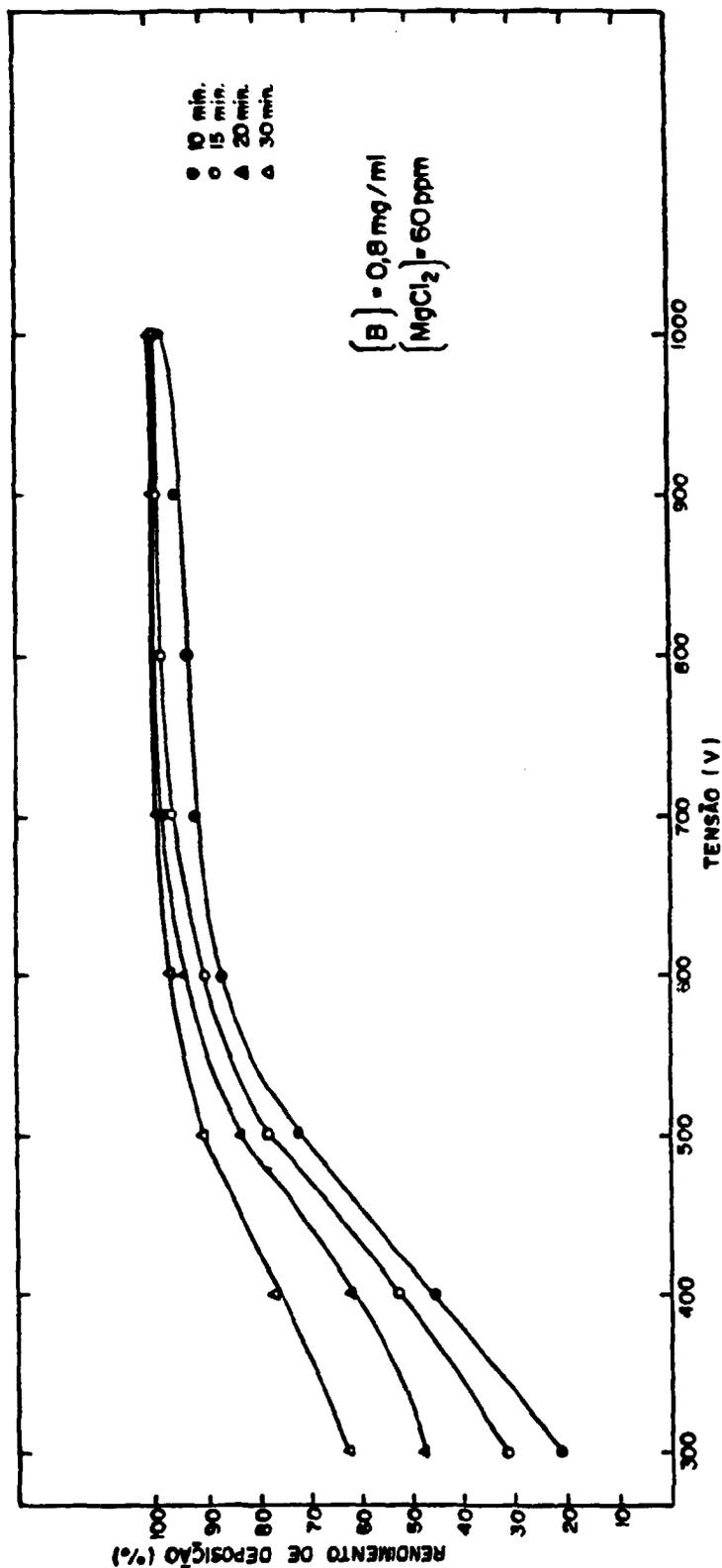


Figura 3.10 Rendimento de deposição em função da diferença de potencial entre os eletrodos, para uma concentração de 60 ppm de cloreto de magnésio e diferentes tempos de deposição

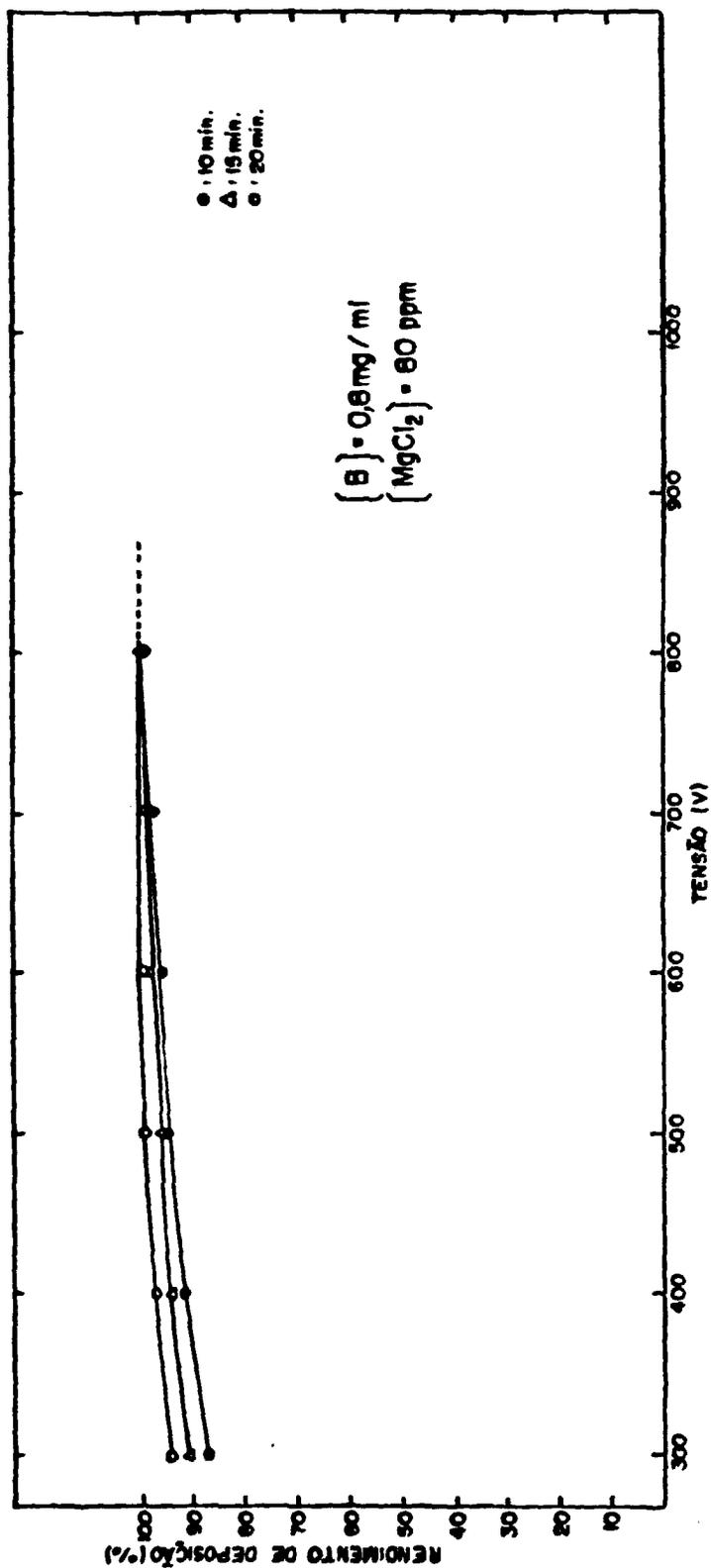


Figura 3.11 Rendimento de deposição em função da diferença de potencial entre os eletrodos, para uma concentração de 80 ppm de cloreto de magnésio e diferentes tempos de deposição

cial aplicada entre os eletrodos, para todos os tempos e concentrações do eletrólito de cloreto de magnésio estudados.

3.3.2. Variação do tempo de deposição

Mantendo-se as condições estabelecidas no item anterior, variou-se o tempo de deposição de boro no substrato entre 10 minutos a 60 minutos, utilizando-se diferentes concentrações do eletrólito de cloreto de magnésio para várias diferenças de potencial consideradas.

Pelos resultados obtidos e que também estão mostrados nas figuras mencionadas no item anterior, pode-se observar que há um maior rendimento na deposição de boro no substrato de alumínio com o aumento do tempo de deposição, ainda que se reduza a diferença de potencial entre os eletrodos e a concentração do eletrólito utilizado.

3.3.3. Variação da concentração do eletrólito

Com a finalidade de verificar qual a concentração do eletrólito de cloreto de magnésio que fornece um maior rendimento de deposição com um mínimo de contaminação na camada de boro depositada, estudou-se a influência da sua variação no rendimento de deposição de boro no substrato de alumínio.

Estabelecendo-se as mesmas condições experimentais descritas no item 3.3.1, variou-se a concentração de cloreto de magnésio entre 20 ppm a 80 ppm e obteve-se o rendimento de deposição de boro para as várias diferenças de potencial aplicado entre os eletrodos e para os diferentes tempos de deposição estudados.

Esses resultados podem ser observados para alguns tempos de deposição nas figuras 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15.

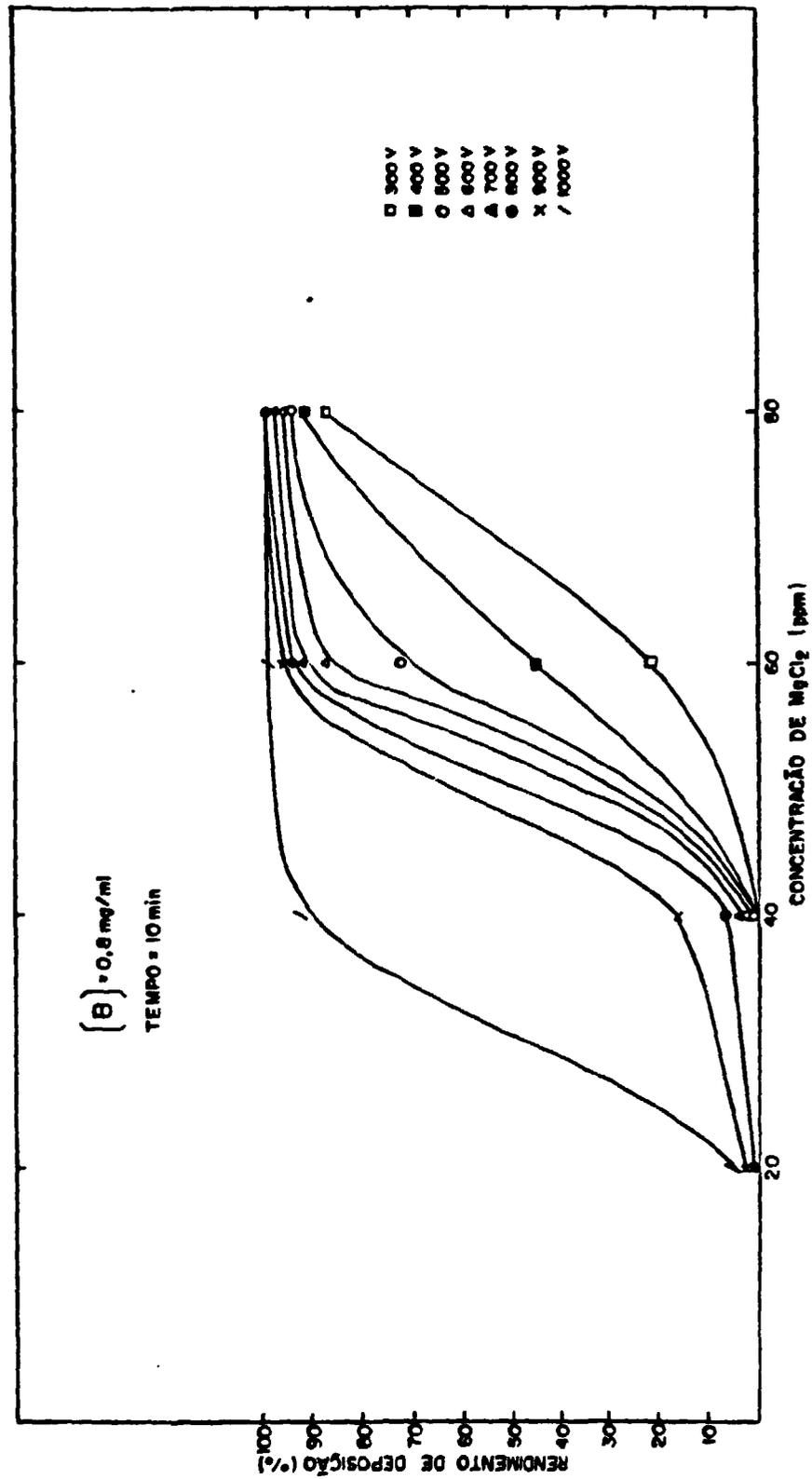


Figura 3.12 Rendimento de deposição em função da concentração de cloreto de magnésio, para um tempo de deposição de 10 minutos.

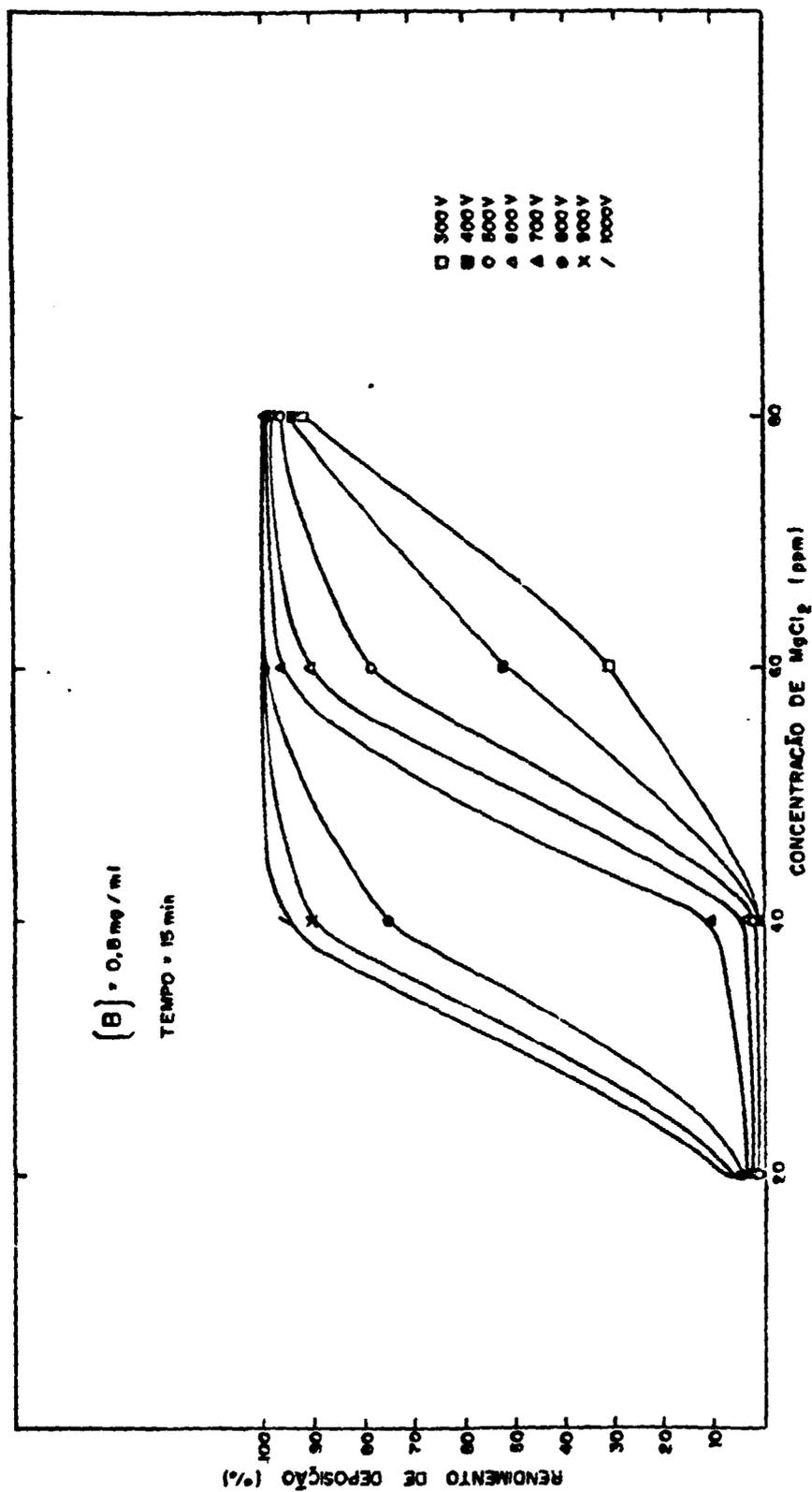


Figura 3.13 Rendimento de deposição em função da concentração de cloreto de magnésio, para um tempo de deposição de 15 minutos.

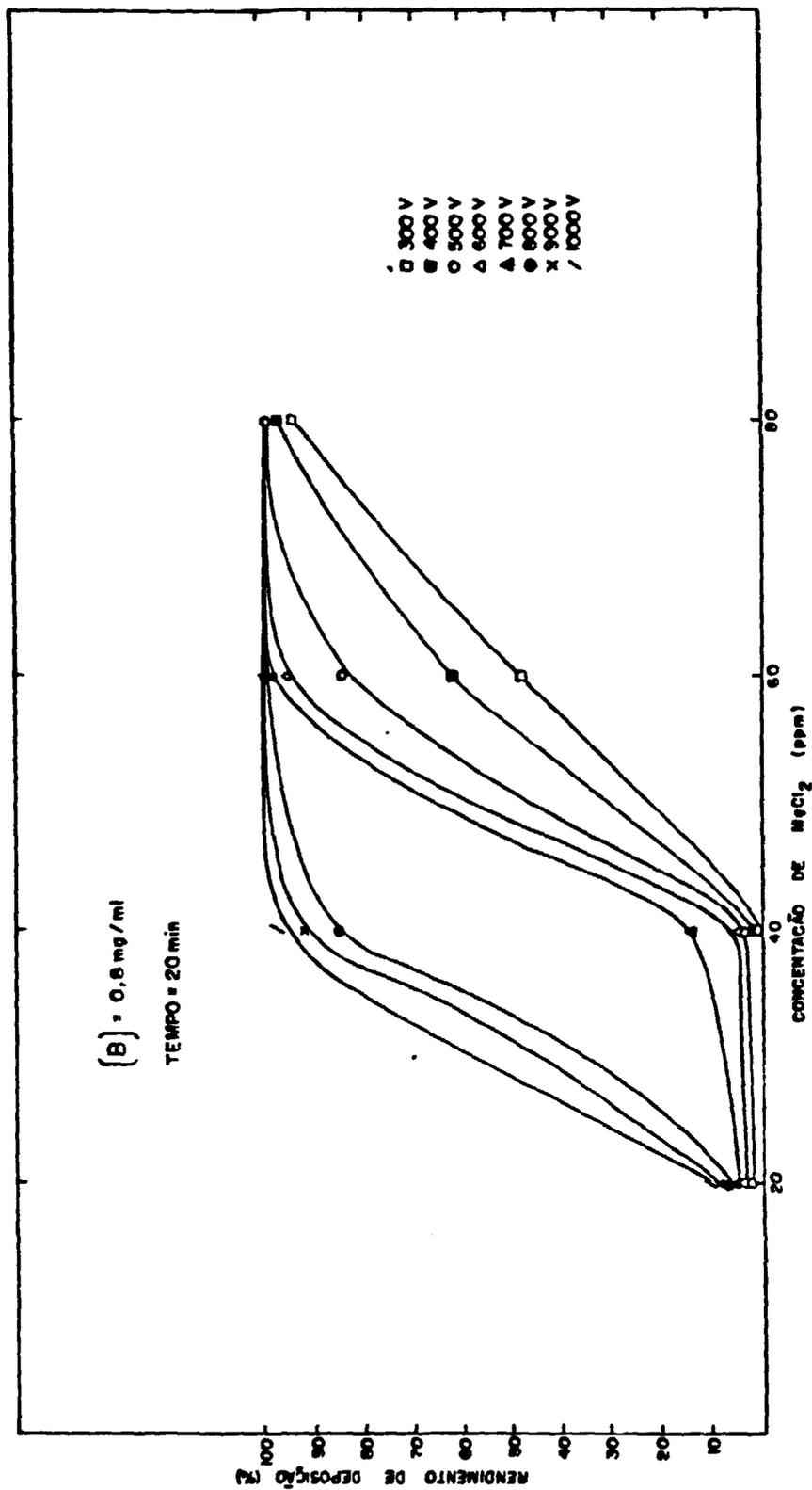


Figura 3.14 Rendimento de deposição em função da concentração de cloreto de manganês, para um tempo de deposição de 20 minutos.

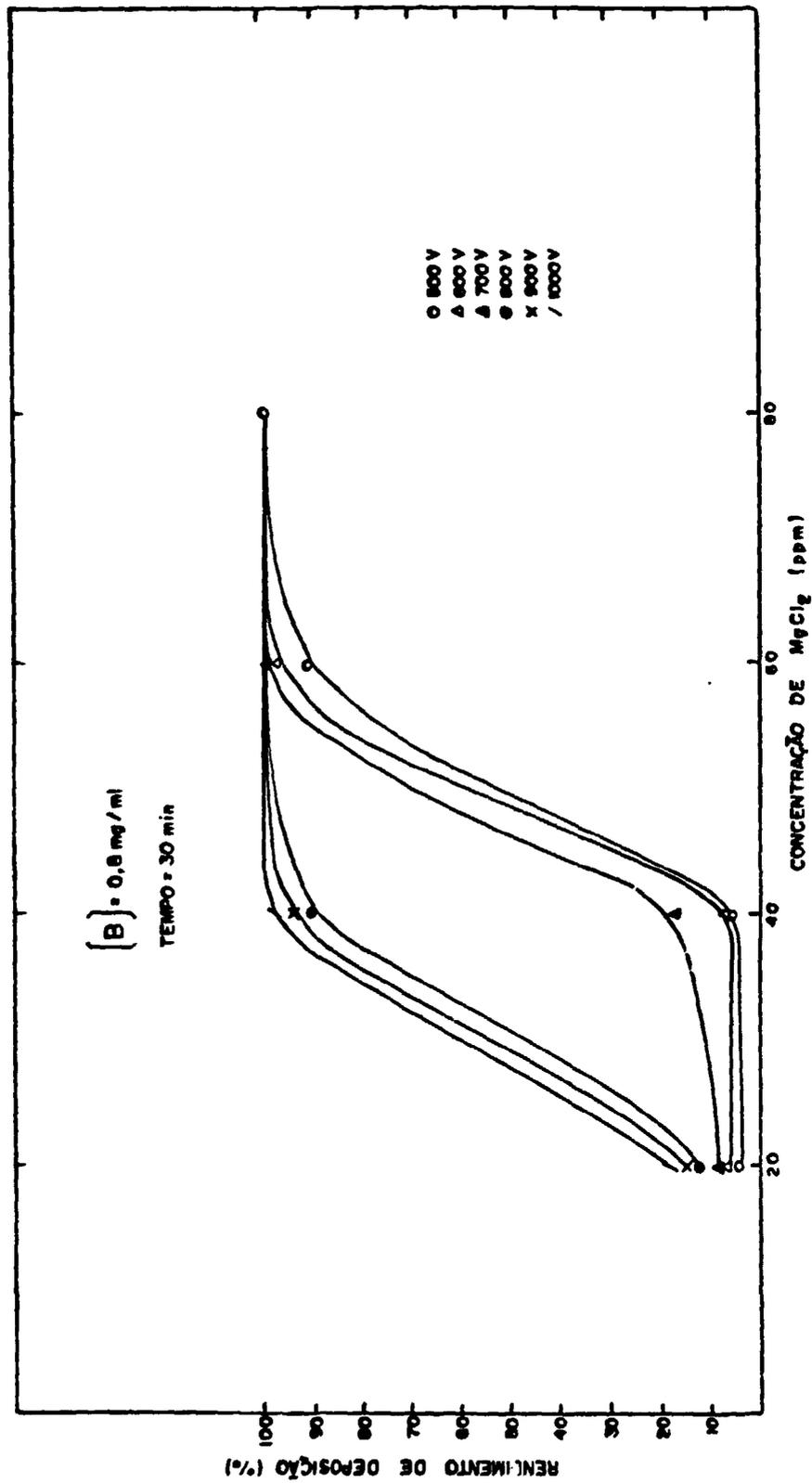


Figura 3.15 Rendimento de deposição em função da concentração de cloreto de magnésio, para um tempo de deposição de 30 minutos.

Nota-se que a partir da concentração de 60 ppm de cloreto de magnésio, o rendimento de deposição pode ser considerado bom para uma diferença de potencial entre os eletrodos maior do que 600 V, independentemente dos tempos de deposição.

3.3.3.1 Verificação da contaminação na camada de boro pelo eletrólito adicionado na suspensão

Objetivando verificar o nível de contaminação que o eletrólito de cloreto de magnésio provocava na camada de boro depositada no substrato de alumínio, foram realizadas determinações dos elementos magnésio e cloro em depósitos de boro, por análise por ativação neutrônica, na Divisão de Radioquímica do Departamento de Física e Química Nucleares do IPEN. Os resultados são apresentados na tabela 3.6.

Observa-se que a concentração de magnésio e cloro na camada de boro depositada, aumenta com a concentração do eletrólito adicionado.

Como os elementos magnésio e cloro produzem radioisótopos com meia-vida curta ao serem irradiados com nêutrons, e as concentrações utilizadas normalmente estão abaixo dos valores usados nesse experimento, as suas presenças não alteram as exigências requeridas para o bom funcionamento dos substratos de alumínio com depósito de boro quando usados como eletrodos nos detectores de nêutrons.

Tabela 3.6 Concentrações de magnésio e cloro em depósitos de boro, determinadas por análise por ativação neutrônica

Boro de composição isotópica natural	concentração de magnésio (%)	concentração de cloro (%)
não eletrodepositado	$0,19 \pm 0,02$	não detectado
boro depositado com a adição de 100 ppm de cloreto de magnésio	$0,30 \pm 0,06$	$0,100 \pm 0,080$
boro depositado com a adição de 500 ppm de cloreto de magnésio	$0,97 \pm 0,05$	$0,268 \pm 0,020$

3.3.4 Medidas do potencial zeta

O potencial zeta fornece uma medida da característica da suspensão a ser usada na deposição eletroforética.

Como explicado anteriormente, a velocidade de migração de uma partícula em um líquido está relacionada com a constante dielétrica e a velocidade do líquido na qual está em suspensão, com o campo elétrico aplicado e com o potencial zeta conforme a relação (2.6).

Com a finalidade de verificar qual a concentração do eletrólito de cloreto de magnésio que fornece maior velocidade eletroforética às partículas de boro na suspensão

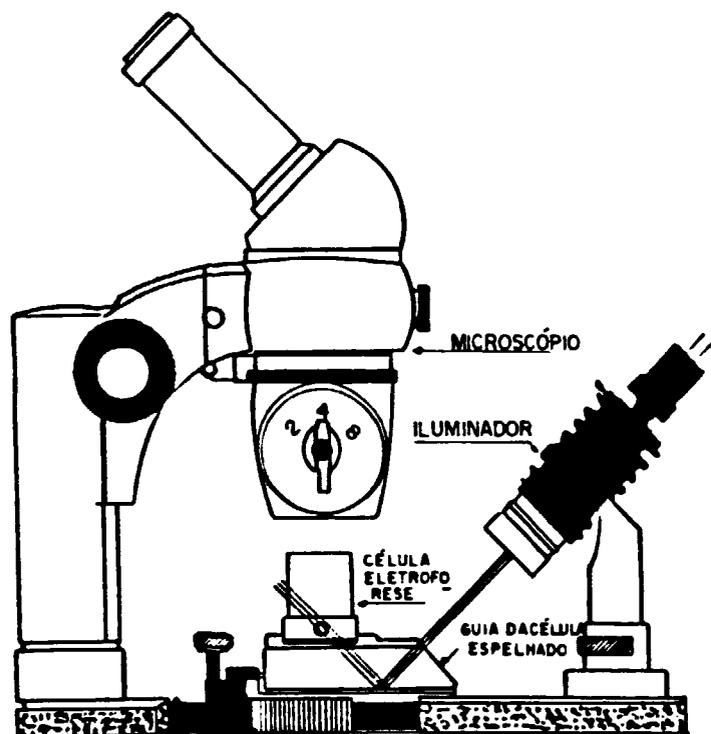
de álcool isopropílico, provocando um aumento na estabilidade da suspensão e também um maior rendimento de deposição, mediu-se o potencial zeta de suspensões de boro em álcool isopropílico, para várias concentrações de cloreto de manganês, aplicando-se uma diferença de potencial de 300 V entre os eletrodos que compõem a célula de medida.

O equipamento utilizado para medir o potencial zeta foi Zeta Meter System 3.0, cujo esquema está mostrado na figura 3.16, que consiste da célula de medida da eletroforese, do microscópio para observação e da unidade de medida e registro da velocidade das partículas.

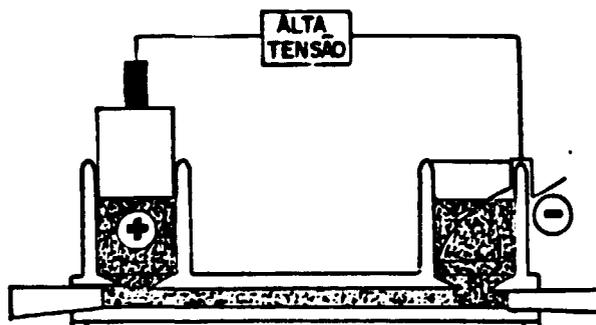
A célula eletroforética consiste de duas cubetas ligadas entre si por um tubo cilíndrico polido óticamente onde estão conectados os eletrodos de molibdênio e platina. Esta célula é colocada sobre um guia de luz espelhado, e o feixe de luz refletido passa diagonalmente pelo tubo cilíndrico. Cada partícula em movimento reflete a luz verticalmente criando uma imagem que pode ser observada por meio de uma escala na ocular do microscópio.

A velocidade das partículas é registrada pela unidade de medida, que possui uma fonte de tensão onde estão conectados os eletrodos da célula de medida, e um microprocessador para calcular o potencial zeta ou a mobilidade eletroforética.

As medidas do potencial zeta são feitas utilizando o procedimento chamado microeletroforese. A amostra é colocada na célula de medida e é observada por um microscópio.



MICROSCÓPIO



CÉLULA DE ELETROFORESE

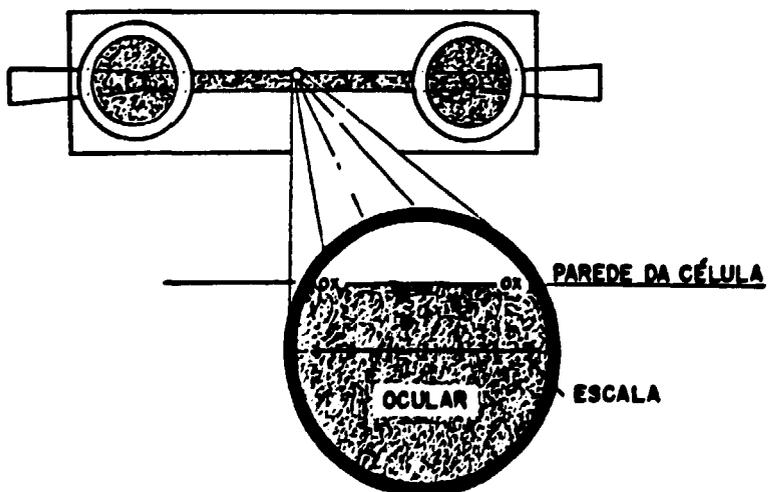


Figura 3.16 Sistema para medidas do potencial zeta.

Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos e como as partículas são carregadas, elas se movem em direção ao eletrodo oposto. A velocidade das partículas, também chamada mobilidade eletroforética, é proporcional ao potencial zeta.

A tabela 3.7 mostra os resultados obtidos nas medidas do potencial zeta em função da concentração do eletrólito de cloreto de magnésio adicionado na suspensão de boro e álcool isopropílico.

Tabela 3.7 Medidas do potencial zeta para várias concentrações de cloreto de magnésio adicionado à suspensão de boro

Concentração de cloreto de magnésio adicionado à suspensão (ppm)	Potencial zeta (mV)
-	- 2,3 ± 0,6
4	+ 3,2 ± 0,3
6	+ 3,3 ± 0,4
8	+ 5,2 ± 0,8
10	+ 5,3 ± 0,9
14	+ 6,2 ± 0,6
16	+ 6,3 ± 0,7
20	+ 7,4 ± 0,9
40	+ 8,5 ± 1,1
60	+ 9,9 ± 1,2
80	+ 10,5 ± 1,2
100	+ 10,2 ± 1,4
200	+ 9,9 ± 1,1
300	+ 11,6 ± 1,6
400	+ 10,3 ± 1,7
500	+ 10,4 ± 1,5
1000	+ 9,5 ± 1,1
2000	+ 10,3 ± 1,3
3000	+ 5,2 ± 1,4

3.3.5. Variação da concentração de boro na suspensão

Com a finalidade de verificar o rendimento de deposição em função da concentração de boro na suspensão realizaram-se testes experimentais com diferentes concentrações do eletrólito de cloreto de magnésio adicionado na suspensão.

As deposições das camadas de boro em substratos de alumínio foram realizadas obedecendo as seguintes condições: meio dispersante, álcool isopropílico, material do ânodo, alumínio; área do cátodo de alumínio a ser recoberta, $38,9 \text{ cm}^2$; distância entre os eletrodos, 10 mm, velocidade de agitação da suspensão, 1000 rpm; temperatura de suspensão durante a deposição, entre 13°C e 15°C ; diferença de potencial entre os eletrodos, 1000 V e tempo de deposição de 20 minutos.

A figura 3.17 mostra os resultados obtidos. Observa-se que o rendimento de deposição aumenta com a concentração de boro na suspensão e com a concentração do eletrólito de cloreto de magnésio adicionado na suspensão.

Verifica-se também que, a partir da concentração de boro de 0,90 mg/ml, o que corresponde a uma massa superficial de $2,31 \text{ mg/cm}^2$, há uma diminuição no rendimento de deposição.

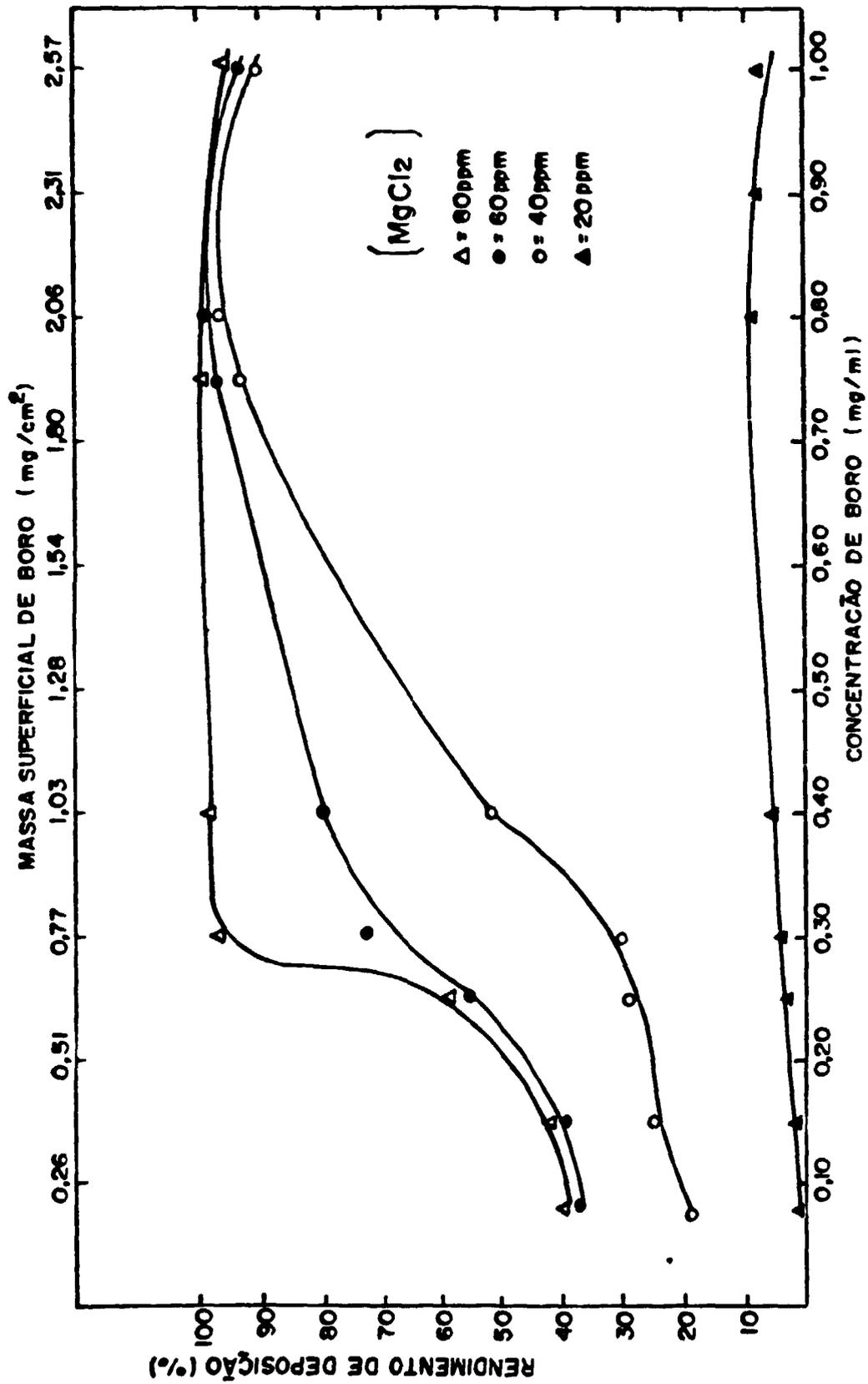


Figura 3.17 Rendimento de deposição em função da concentração de boro na suspensão,

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO DEPÓSITO DE BORO

3.4.1. Características físicas do depósito de boro

No processo de deposição de boro por eletroforese, em substrato de alumínio, a sua aderência e distribuição uniforme na superfície metálica são as principais características a serem obtidas.

As figuras 3.18 e 3.19 mostram as fotografias de camadas de boro depositadas em superfícies de alumínio. Na figura 3.18 observa-se uma deposição uniforme com as características físicas desejáveis, enquanto que na figura 3.19 observa-se a formação de um depósito irregular e que resulta em uma aderência deficiente de boro no substrato de alumínio.

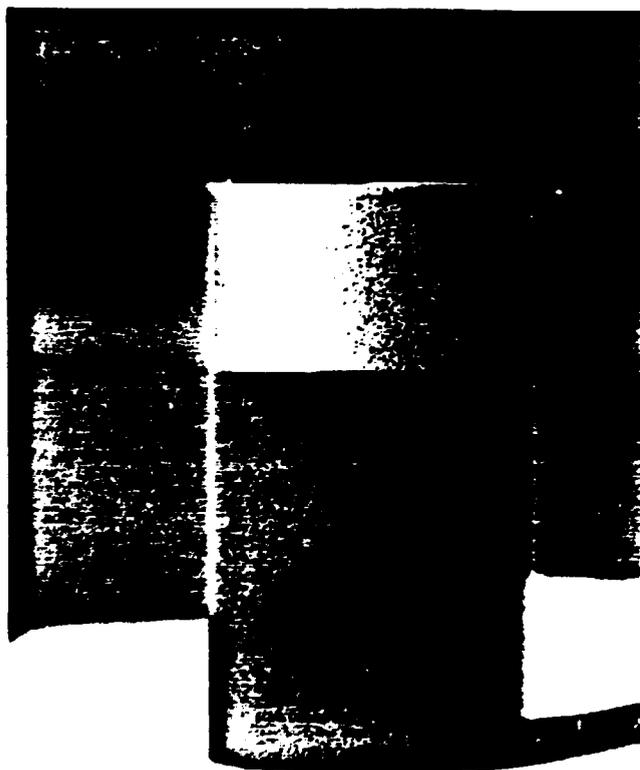


Figura 3.18 Fotografia de uma deposição de boro com camada uniforme.



Figura 3.19 Fotografia de uma deposição de boro com camada irregular

3.4.2. Verificação da aderência da camada de boro depositada no substrato de alumínio

Na ausência de ensaios específicos normalizados e objetivando verificar a aderência da camada de boro depositada no substrato de alumínio, executaram-se testes de aderência que simularam os possíveis tipos de esforços (queda brusca, vibração excessiva, exposição em atmosferas variáveis) que os cilindros com a camada de boro depositada pudessem sofrer ao longo de sua utilização, e que não danificassem e nem alterassem a qualidade da camada depositada.

Os ensaios obedeceram ao seguinte procedimento: após a deposição da camada de boro-10 no substrato de alumínio conforme procedimento descrito no item 3.1.3., os cilindros de alumínio foram submetidos a uma queda livre de 30 cm de altura sendo em seguida submetidos à vibrações durante 10 minutos, provocadas pela máquina vibratória Produtest-T, que produz 3600 vibrações por minuto com uma amplitude de onda de 2 mm.

Logo após, esses cilindros foram colocados dentro do sistema de agitação do Spex Mixer/Mill 8000, por 10 minutos, no qual foram submetidos a intensa agitação.

Durante o intervalo de execução dos testes, os cilindros com a camada de boro-10 depositada, foram mantidos em ambientes diferentes como: dessecadores a vácuo, dessecadores a pressão ambiente, capela de vidro e estufa com gás nitrogênio super seco, com a finalidade de verificar a influência destes ambientes na qualidade do depósito de boro.

Esses ensaios foram repetidos a cada três dias, durante 30 dias consecutivos, e o controle de perda de massa foi efetuado por meio de pesagens dos cilindros com a camada de boro-10 antes e após cada ensaio.

Verificou-se que não houve desprendimento da camada de boro depositada após a realização de todos esses testes, demonstrando que a aderência da camada de boro no substrato, era a requerida para a finalidade a que se destinariam os cilindros de alumínio.

3.4.3. Verificação da uniformidade de camada de boro depositada no substrato de alumínio

A uniformidade da camada de boro depositada nos substratos de alumínio foi verificada por transmissão de nêutrons, pela Divisão de Física Nuclear do Departamento de Física e Química Nucleares do IPEN.

Foram realizados ensaios em cilindros de alumínio, nos quais foi depositada previamente por eletroforese, uma camada de boro.

Como o boro é um material que apresenta uma alta secção de choque de absorção para nêutrons térmico, o método de transmissão de nêutrons é sensível a variações na espessura do depósito. O número de nêutrons absorvidos pela amostra é proporcional à espessura da camada de boro.

Os ensaios foram realizados com o feixe de nêutrons incidindo perpendicularmente ao eixo do cilindro de alumínio, em várias posições no comprimento do cilindro. Em cada posição, foram realizadas várias medidas girando-se o cilindro em torno de seu eixo.

Os resultados obtidos mostraram que a variação no número de nêutrons detectados por meio das medidas de transmissão realizadas, nas várias posições, é menor que a incerteza do método, a qual é de 5%.

Conclui-se então, que a massa superficial da camada de boro depositada em todo o comprimento e ao longo do

eixo de rotação do cilindro de alumínio, apresentava uma variação menor ou igual a 5%, sendo considerada excelente para os fins propostos.

C A P Í T U L O 4

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A técnica de deposição por eletroforese pode apresentar resultados muito bons com depósitos de boro uniformes e aderentes em substratos de alumínio. Como foi mostrado nesse trabalho, para que resultados satisfatórios sejam obtidos, é necessário executar as várias etapas do processo com os cuidados devidos e utilizar os parâmetros ótimos de deposição determinados experimentalmente.

O jateamento das peças com areia deve ser realizado porque produz uma rugosidade homogeneamente distribuída no metal melhorando a capacidade de aderência do depósito.

O tratamento da superfície do substrato por desengraxamento e decapagem é uma etapa importante no processo. Os contaminantes normalmente presentes na superfície metálica, como poeiras, gorduras e óxidos, dificultam a deposição porque formam uma camada isolante sobre o alumínio.

Os métodos de desengraxamento e decapagem escolhidos permitem a obtenção de uma superfície de alumínio limpa sem alterar as suas características para aplicações nucleares como também não alteram as dimensões e tolerâncias

dos cilindros previamente usinados.

Os arranjos experimentais utilizados para a deposição do boro por eletroforese, entre vários sistemas testados, são os que apresentaram um melhor desempenho porque possuem um sistema de agitação capaz de manter as partículas de boro em suspensão, têm uma boa condutividade térmica o que permite um resfriamento uniforme da suspensão e principalmente são quimicamente inertes aos solventes presentes e de fácil manuseio.

Para a construção do ânodo foram testados vários materiais; e acabou-se optando pelo alumínio. Este material além de ser o material dos substratos apresenta uma baixa secção de choque de ativação para nêutrons térmicos e também porque a sua ativação dá origem a radioisótopos de meia-vida curta que não alteram as características de funcionamento dos eletrodos com o depósito de boro.

O álcool isopropílico foi o escolhido como dispersante porque além de apresentar as propriedades físico-químicas requeridas para um bom meio de dispersão, forneceu o melhor rendimento de deposição, apresentando no final camadas de boro bem uniformes.

A acetona também pode ser utilizada como meio de dispersão, mas para isso, a diferença de potencial empregada entre os eletrodos e o tempo de deposição devem ser aumentados. Nesse caso, novos testes devem ser realizados para a otimização dos parâmetros do processo.

O eletrólito que apresentou uma melhor taxa de

deposição foi o cloreto ou magnésio numa faixa de concentração entre 60 ppm e 80 ppm. Esse eletrólito ocasiona um mínimo de contaminação na camada de boro depositada nos eletrodos de alumínio, contaminações estas que não alteram as exigências requeridas para o bom funcionamento dos detectores de nêutrons.

A velocidade de agitação da suspensão é muito importante porque deve evitar a sedimentação das partículas durante o tempo de deposição o que causaria um acúmulo de boro na parte inferior do cilindro de alumínio. A melhor velocidade de agitação encontrada para o sistema utilizado neste trabalho foi em torno de 1000 rpm. Essa agitação propiciou a formação de camadas de depósito uniformes.

A melhor distância entre os eletrodos para a realização da deposição, verificada experimentalmente, foi de 10 mm. Essa distância proporcionou a obtenção de camadas depositadas que apresentavam a uniformidade requerida e além disso, facilitava a retirada dos cilindros sem danificar os depósitos.

Observou-se um aumento no rendimento de deposição de boro em substratos de alumínio, em função do aumento da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, para todos os tempos de deposição testados e para concentrações do eletrólito de cloreto de magnésio até 60 ppm.

Com o aumento do tempo de deposição de boro no substrato de alumínio, notou-se um maior rendimento de deposição, mesmo com a redução da diferença de potencial entre os

eletrodos e da concentração do eletrólito de cloreto de magnésio.

Mas, tempos de deposição longos são indesejáveis, pois a qualidade da camada com relação a aderência, começa a tornar-se inadequada, face a dificuldade em manter-se uniforme o resfriamento do meio de dispersão.

O rendimento de deposição aumenta com o aumento da concentração de eletrólito adicionado, independentemente do tempo de deposição e da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.

Notou-se também, que para uma concentração de cloreto de magnésio de 60 ppm para uma diferença de potencial entre os eletrodos acima de 700 V, a influência do tempo de deposição praticamente deixa de existir.

Para uma concentração de 80 ppm de cloreto de magnésio tanto os tempos de deposição como a diferença de potencial entre os eletrodos, apresentam pouca variação no rendimento de deposição, onde todos os parâmetros testados apresentaram um bom rendimento.

As medidas do potencial zeta comprovaram que a concentração de cloreto de magnésio que fornece maior velocidade eletroforética às partículas de boro na suspensão de álcool isopropílico, conseguintemente um maior rendimento de deposição, está acima de 60 ppm, sendo que a partir dessa concentração até 2000 ppm o valor do potencial zeta se mantém constante.

O rendimento de deposição para todas as concentrações de eletrólito testadas, aumenta com a concentração de boro na suspensão até uma concentração de 0,90 mg/ml, o que corresponde a uma massa superficial de 2,31 mg/cm², concentrações de boro superior causam uma diminuição no rendimento de deposição, provavelmente pelo efeito de isolamento elétrica da camada de boro na superfície do eletrodo.

Ao se utilizar uma concentração de eletrólito de 80 ppm, observa-se que a concentração de boro na suspensão que apresenta um bom rendimento de deposição, está na faixa de 0,30 mg/ml à 0,80 mg/ml, o que corresponde a uma massa superficial de 0,77 mg/cm² à 2,06 mg/cm².

A aderência da camada de boro depositada nos substratos de alumínio, é um dos parâmetros de grande importância, pois a sua deficiência pode alterar as características de funcionamento dos detectores de nêutrons, que utilizarão esses substratos como eletrodos.

Os testes de aderência aplicados nos cilindros de alumínio com a camada de boro depositada por eletroforese, mostraram que a aderência conseguida atende os requisitos para a finalidade a que se destinam os cilindros de alumínio.

A uniformidade da camada de boro depositada no substrato de alumínio, por eletroforese, foi verificada por transmissão de nêutrons, e os resultados mostraram uma variação menor ou igual a 5%, sendo considerada ótima para a utilização em construção dos detectores de nêutrons.

Com base nas considerações apresentadas, padroni

zou-se o método de deposição de boro em substratos de alumínio, conforme condições apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Parâmetros para a deposição de boro, pelo método de eletroforese, em substratos de alumínio

- ânodo: alumínio
- meio de dispersão: álcool isopropílico
- eletrólito: cloreto de magnésio
- velocidade de agitação da suspensão: 1000 rpm
- distância entre os eletrodos: 10 mm
- temperatura da suspensão durante a deposição: 10°C a 13°C
- diferença de potencial entre os eletrodos: 600 V
- tempo de deposição: 20 minutos
- concentração do eletrólito: 80 ppm

Após a definição e otimização dos parâmetros para a deposição de boro, pelo método de eletroforese, em substratos de alumínio, realizaram-se deposições de boro, enriquecido no isótopo 10 em cilindros que foram utilizados como eletrodos em câmaras de ionização compensada e não compensada à radiação gama e em detectores proporcionais.

As câmaras de ionização protótipos projetadas, construídas e montadas no TE e submetidas a testes de caracterização, tais como: medidas da radiação de fundo, curvas de

saturação e resposta em função do fluxo de nêutrons, sensibilidade e eficiência. Os testes foram realizados no reator IEA-R1. Os resultados destes testes mostraram que as câmaras de ionização atendem, de maneira plenamente satisfatória, as especificações técnicas para sua utilização no sistema de controle do reator.

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram fotografias de boro-lo depositada e que foram utilizados na construção dos protótipos.

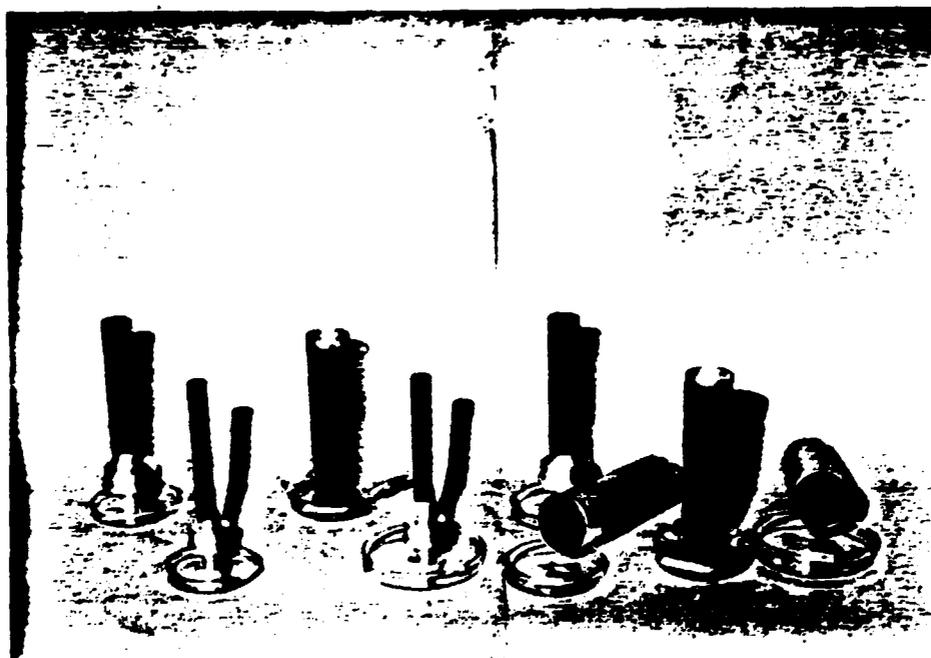


Figura 4.1 Fotografia de cilindros com deposição de boro-lo e que foram utilizados como eletrodos em câmaras de ionização para detecção de nêutrons

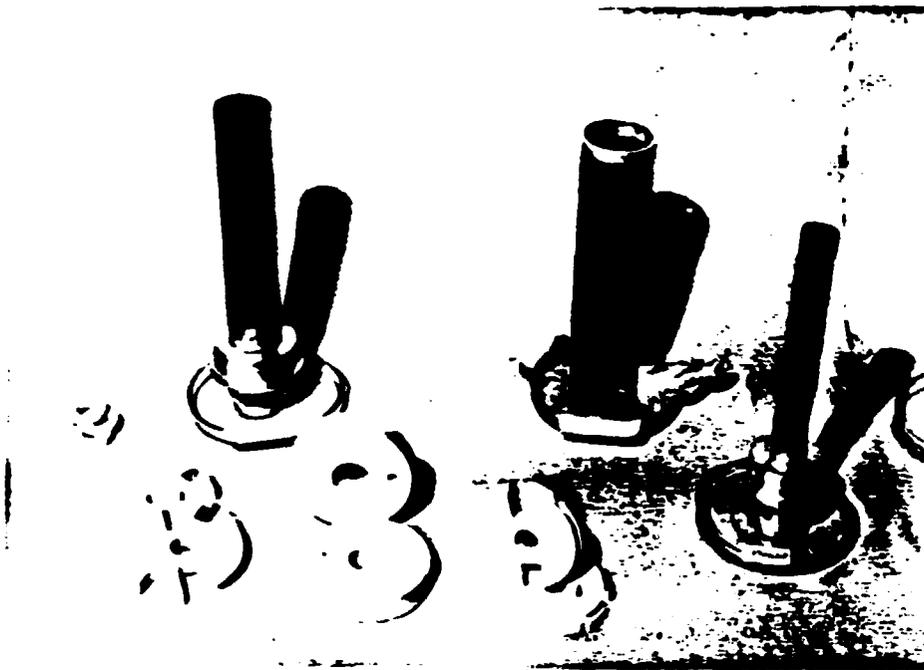


Figura 4.2 Fotografia dos cilindros com deposição de boro-10 e isoladores cerâmicos utilizados na construção das câmaras de ionização para detecção de nêutrons

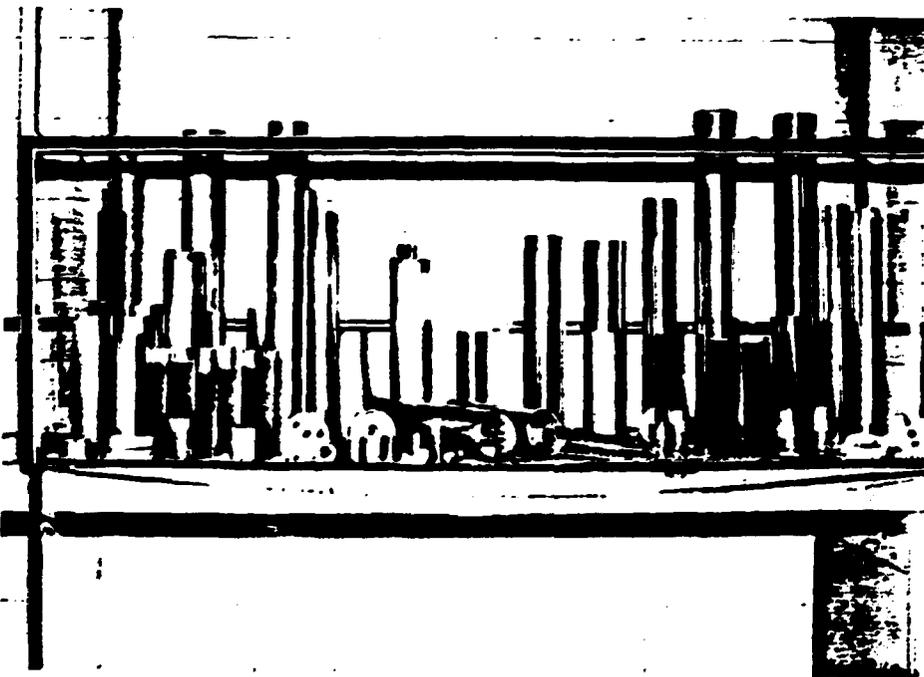


Figura 4.3 Fotografia dos componentes das câmaras de ionização compensada e não compensada à radiação gama

C A P Í T U L O 5

CONCLUSÕES

A técnica de deposição de boro, por eletroforese, em substratos de alumínio utilizados como componentes para detectores de nêutrons, desenvolvida neste trabalho, apresentou excelentes resultados.

Pelo método desenvolvido, a deposição eletroforética fornece camadas de boro com boa aderência e uniformidade. A contaminação do depósito de boro que ocorre durante o processo é muito baixa, não afetando o desempenho dos eletrodos usados como componentes dos detectores de nêutrons.

Por outro lado, a técnica de aplicação manual com pincel (técnica de pintura), testada preliminarmente, apresenta também resultados satisfatórios, mas a uniformidade da camada de boro não é a ideal, o que prejudica muito o desempenho dos detectores proporcionais onde essa característica é crítica.

Com o desenvolvimento da técnica de eletroforese para a deposição de boro em substratos metálicos, foi pos-

sível construir e testar vários protótipos de câmaras de ionização e detectores proporcionais com depósitos de boro, que atenderam as especificações técnicas impostas pelos projetos.

Algumas modificações no sistema de deposição poderão ser realizadas, como por exemplo, a adição de um banho de circulação com temperatura controlada para melhorar a refrigeração do sistema de deposição, para aprimorar a técnica visando principalmente a produção em série destes detectores de nêutrons.

Em resumo, o trabalho atingiu os objetivos propostos, possibilitando a construção de detectores de nêutrons camadas de boro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ABRANSON, H.A. Microscopic method of electrophoresis and its application to the study of ionogenic and non ionogenic surfaces. Trans. Faraday Soc., 36:5-15, 1940.
02. ALTHOUSE, L.P. Methods for surface treating metals, ceramics, and plastics before adhesive bonding. Livermore California Univ., Lawrence Livermore Laboratory, Feb. 1976. (UCID-16997).
03. AVGUSTINIK, A.I.; ALEKSEEV, V.P.; ZHURAVLEV, G.I.; OKHOTNIKOVA, S.I. Formation of coating of Al, Nb, Ge and their mixture of niobium supports by electrophoresis. J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.), 48(2):426-8, 1975.
04. BAKER, M.E. & HETRICK, G.H. Solvent cleaning. In: GRAHAM, A., ed. Electroplating engineering handbook. 3. ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1971. p. 127-53.
05. BELMETAL INDÚSTRIA E COMÉRCIO. Catálogo de produtos 11. São Paulo, s.d.
06. BENJAMIN, M. & OSBORN, A.B. The deposition of oxide coatings by cataphoresis. Trans. Faraday Soc., 36:287-95, 1940.
07. BIER, M. Electrophoresis. Theory, methods and applications. New York, Academic, 1959.
08. BRENNER, A. Electrolysis of organic solvents with reference to the electrodeposition of metals. J. Electrochem. Soc., 106(2):148-54, 1959.

09. BROW, R.H. & WILLEY, L.A. Constitution of alloys. In: HORN, K.R. Van, ed. Aluminum, v. 1: Properties, physical metallurgy and phase diagrams. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1967.
10. BUDZANOWSKI, A. KAZIMIERZ, G. Multi-plate ionization chamber for the detections of show neutrons. Acta Phys. Pol., 16(1/2):135-8, 1957.
11. CAMPBELL, M.E. Solid lubricants. A survey. Washington, D.C., National Aeronautics and Space Administration, 1972. c. 7, p. 75-82. (NASA-SP-5059 (01)).
12. CANN, J.R. Electromigration and electrophoresis. In: KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J., eds. Treatise on analytical chemistry. Part 1: Theory and practice. New York, Interscience, 1961. v. 2, p. 1159-233.
13. CHEESMAN, D.F. & KING, A. The electrical double layer in relation to the stabilization of emulsions with electrolytes. Trans. Faraday Soc., 36:241-7, 1940.
14. CONSTANS, H.; COVILLE, P.; GUERRE, J. Developpement industriel des detecteurs neutroniques, chambres a fission, collectrons, chambres d'ionisation. In: ELECTRONIC instrumentation for nuclear reactor control: one-day meeting on..., held in Paris, Dec. 18, 1974. Onde Electr., 55(8):449-56, 1975.
15. CRANSTON JR., F. & McCREARY, W.J. New source technique for beta-ray permanent magnet spectrographs. Rev. Sci. Instrum., 27:973, 1956.
16. CUNNINGHAM, G.W.; JACOBY, W.R.; MERTENS, P.R.; THEILACKER, J.S.; WISNIJC, L.G. Boron and its compounds in boron materials. In: ANDERSON, W.K. & THEILACKER, J.S., eds. Neutron absorber materials for reactor control. Washington, D.C., USAEC, 1962. c.4, p. 173.
17. DEBOER, J.H.; HAMAKER, H.C.; VERWEY, E.J.W. Electrodeposition

- of a thin layer of powdered substances. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 58:662-5, 1939.
18. DENARO, A.R. Fundamentos de eletroquímica. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da USP, 1974.
19. DERJAGUIN, B. On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of liophobic sols. Trans. Faraday Soc., 36:203-15, 1940.
20. DUCHENE, J. Detecteurs de rayonnements pour le controle commande des chaudières nucléaires PWR. Gif-sur-Yvette, CEA Centro d'Etudes Nucleaires de Saclay, août 1977. (CEA-CONF 4117).
21. DUCHENE, J. & VERDANT, R. Detecteurs de neutrons pour le controle-commande des reacteurs nucléaires. Gif-sur-Yvette, CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, dec. 1974. (CEA-CONF-2930).
22. DUCHENE, J.; VERDANT, R.; GILBERT, J. Utilisation des reacteurs de recherche pour le developpement de l'instrumentation de controle-commande des reacteurs de puissance. Gif-sur-Yvette, CEA Centre d'etudes-Nucleaires de Saclay, 1977. (CEA-CONF-4195).
23. DUNBAR, J.C. & MITCHELL, T.J. The electrodeposition of powdered inorganic materials from suspension in organic liquids. J. Sci. Food Agric., 4:190-6, 1953.
24. EILERS, H. & KORFF, J. The significance of the phenomenon of the electrical charge on the stability of hydrophobic dispersions. Trans. Faraday Soc., 36:229-41, 1940.
25. ESTADOS UNIDOS. US Patent 2,982,707. Electrophoretic dispersion. SCHEIBLE, H.G. & LIVINGSTON, N.J. May 2, 1961.

26. ESTADOS UNIDOS. US Patent 3,860,506. Electrophoretic process for coating ceramics. NICKERSON, R.F. Jan. 14, 1975.
27. FAHNSE, F. Electrokinetic process - nuclear aspects. New York, Vitro Corporation of America, Apr. 1950. (KLX-1721).
28. FLINT, O. Cataphoretic deposition of boron. Harwell, UKAEA Atomic Energy Research Establishment, s.d. (AERE-M/R-355).
29. FRUMKIN, A. The study of the double layer at the metal-solution interface by electrokinetic and electrochemical methods. Trans. Faraday Soc., 36:117-27, 1940.
30. FUKUDA, K. & OKABE, S. On the temperature dependence of the output current from a gamma-compensated ionization chamber. Nucl. Instrum. Methods, 109(2):305-11, 1973.
31. GALVANOTÉCNICA prática. São Paulo, Polígono, Ed. da USP, 1973. 2v.
32. GEORGE, D.J.; WALTON, C.J.; ZELLEY, W.G. Chemical pre-treating and finishing. In: HORN, K.R. van, ed. Aluminum, v.3: Fabrication and finishing. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1967. c.17.
33. GLASSTONE, S. An introduction of electrochemistry. London, Van Nostrand, 1942.
34. GRAU, V.M. Anodizado y coloreado del aluminio y sus aleaciones. 3. ed. Barcelona, Cedel, 1968.
35. GUTIERREZ, C.P.; MOSLEY, J.R.; WALLACE, T.C. Electrodeposition: a versatile coating method, J. Electrochem. Soc., 109(10):923-7, 1962.
36. HAMAKER, H.C. Formation of a deposit by electrophoresis.

- Trans. Faraday Soc., 36:279-87, 1940.
37. HAMAKER, H.C. The influence of particle size on the physical behaviour of colloidal systems. Trans. Faraday Soc., 36:186-92, 1940.
38. HAMAKER, H.C.; VERMEY, E.J.W. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. Trans. Faraday Soc., 36:180-5, 1940.
39. HANNA, G.C. The desintegration of boron by slow neutrons. Phys. Rev., 80(4):530-4, 1950.
40. HARRACH, H. & CHAPMAN, B. Calculations of Vander Waals adhesion. Thin Solid Films, 22:305, 1974.
41. HILL, C.G.A.; LOVERING, P.E.; REE, A.L.G. Electrophoretic deposition of powdered materials from non-aqueous suspensions. Trans. Faraday Soc., 43:407-17, 1947.
42. KEELER, R.A. & KLACH, S.J. Electrophoretic process. Nuclear aspects. Final report for December 1, 1956 - June 30, 1959. New York, Vitro Corporation of America, 1959. (KLX-10119).
43. KNOLL, G.F. Radiation detection and measurement. New York, Wiley, 1979. c.14.
44. LABEYRIE, J.; LALLEMANT, C.; WEILL, J. Chambre d'ionisation a depôt de carbure de bore (B4C) pour la mesure des flux de neutrons thermiques. J. Phys. Radium (Paris). Phys. Appl., 12:32A-36A, 1951.
45. LAMB, V.A. & REID JR., W.E. Electrophoretic deposition of metals, metalloids, and refractory oxides. Plating, 47:291-6, 1960.
46. LANG, F.M.; MAGNIER, P.; FINCK, C. Dépôts électrophorétiques de bore, par la construction de chambres d'ionisation.

J. Nucl. Energ., 3:301-4, 1956.

47. LANG, F.M.; MAGNIER, P.; FINCK, C. Electrophoretic deposits of boron on duralumin plates to be used for neutron flux measurements. Washington, D.C. USAEC, 1956. (AEC-tr-3063).
48. LANGE, N.A. Handbook of chemistry. 10. ed. New York, McGraw-Hill, 1966.
49. LEVINE, S. & DUBE, G.P. Stability properties of hidrophobic sols; application of the mutual energy of two particles. Trans. Faraday Soc., 36:215-29, 1940.
50. LOWDE, R.D. The design of neutron counters using multiple detecting layers. Rev. Sci. Instrum., 21:835-42, 1950.
51. LYMAN, T., ed. Metals handbook, v. 2: Heat treating, cleaning and finishing. 8. ed. Metals Park, Ohio, American Society of Metals, 1964.
52. McCONNELL, D.B.; WIESER, L.E.; MECKLENBURG, K.R. Wear-life improvement of a solid film lubricant. J. Am. Soc. Lubr. Eng., 24(2):81-91, 1968.
53. McCREARY JR., S. & BAYARD, R.T. A neutron-sensitive ionization chamber with electrically adjusted gamma compensation. Rev. Sci. Instrum., 25(2):161-4, 1954.
54. McGRAW-HILL encyclopedia of science and technology. New York, McGraw-Hill, 1960. v.2.
55. MAFRA, O.Y. Técnicas e medidas nucleares. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da USP, 1973.
56. MAROTO, A.J.G. & MERLO FLORES, J. Eletrodeposição de boro. Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, s.d. (Doc. interno).

57. MOBBS, D.J. Neutron detectors for reactor control. J. Inst. Nucl. Eng., 18(1):16-25, 1977.
58. NICKERSON, R.F. Electrophoretic deposition of coating onto beryllia tubes. Livermore, California Univ., Lawrence Livermore Laboratory, Oct. 1963. (UCRL-7647).
59. OHWEILER, O.A. Química inorgânica. São Paulo, Edgard Blücher. Ed. da USP, 1971. v. 1, p. 311.
60. OVERBEEK, J. Th. G. Electrochemistry of the double layer. In: KRUYT, H.R., ed. Colloid science. Amsterdam, Elsevier, 1952. v.1, p. 115-93.
61. OVERBEEK, J, Th. G. Quantitative interpretation of the electrophoretic velocity of colloids. Adv. Colloid Sci., 3:97-135, 1950.
62. PANDOLFELLI, V.C. Aspectos da caracterização e processamento do óxido de alumínio antes da sinterização. São Carlos, 1984. (Dissertação de mestrado, Univ. Federal de São Carlos).
63. PEREZ, H.B. Comunicação pessoal.
64. PRICE, W.J. Nuclear radiation detection. 2. ed. New York, McGraw-Hill, 1964.
65. PROSO, Z. & PUCAR, Z. Preparation of carrier-free radio-nuclides from cyclotron targets by continuous electrophoresis. II. Separation of ^{111}In $^{112\text{m}}\text{In}$ from cadmium, ^{113}Sn $^{117\text{m}}\text{Sn}$ from indium, ^{206}Bi from lead, and ^{210}Po from bismuth target. J. Radioanal. Chem., 3(3/4): 187-94, 1969.
66. PULKER, H.K. & PERRY, A.S. Adhesion. Surf. Technol., 14:25-39, 1981.
67. PÜSCHEL, C.R. Troca iônica focalizada. Aplicação à separa-

- ção de elementos de terras raras. São Paulo, 1971. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo). (INIS-mf-920).
68. PÜSCHEL, C.R. & LIMA, F.W. Application of the retaining ion technique to separation of ions by electrophoretic focusing ions. Radiochem. Radioanal. Lett., 6:145-50, 1971.
69. PUTZEYS, P. & WALLE, P. Van de. The influence of electrolytes on the electrophoretic mobility of serum albumin and haemocyanin. Trans. Faraday Soc., 36:32-38, 1940.
70. RAFFLE, J.F. Determination of absolute neutron flux by gold activation. J. Nucl. Energy., A: React. Sci., 10:8-13, 1959.
71. REUSS, F. Desengraxamento e limpeza de metais. In: BRADASCHIA, C., coord. Corrosão e tratamentos superficiais dos metais. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1971.
72. RIBAS, JR., F.T. Como escolher e como aplicar o solvente certo no desengraxe a frio ou a vapor. Rev. Trat. Superf., 6(28):22-33, 1987.
73. RIBBE, A.P. & LICHTENFELD, H. Limpeza mecânica. In: BRADASCHIA, C., coord. Corrosão e tratamentos superficiais dos metais. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1971. p. 148-83.
74. RICHARD, H.F. Electrokinetic process. Nuclear aspects. West Orange, N.J., Vitro Laboratories, 1954 (KLX-1737).
75. RIDDICK, T.M. Control of emulsion stability through zeta potencial. Am. Perfumer Cosmet., 85:31-6, 1970.
76. RIDEAL, E.K. The electrical double layer. Trans. Faraday Soc., 36:1-4, 1940.

77. ROGUIN, A. Materiel electronique nucleaire pour tableau de commande et de controle. Caracteristiques et methodes d'essais des detecteurs de rayonnements. Gif-sur-Yvette, CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, fév. 1976. (CEA-N-1857 (Ed. 2).
78. ROSENITSCH, A. A pintura por eletroforese catódica. São Paulo, Escola Superior de Química Oswaldo Cruz, 1979.
79. SANGIUST, V.; TERRANI, M.; TERRANI, S. Depositi di B_4C per elettrodi di camere di ionizzazione. Energ. Nucl. (Milan), 10(1):26-8, 1963.
80. SATO, T.R.; NORRIS, W.P.; STRAIN, H.H. Effect of concentration and sorption upon migration of cations in paper electrochromatography. Anal. Chem., 27:521-5, 1955.
81. SCAVONE, I.O.A. & VINHO, C. Desengraxamento e decapagem de superfícies metálicas ou não. In: ETT, R.H., coord. Tratamento de superfícies: anais do 4. encontro brasileiro de..., realizado em São Paulo, 21-25 out., 1985. São Paulo, Associação Brasileira de Tecnologia Galvanica e Tratamento de Superfícies, 1985. p. 760-77.
82. SCHLESINGER, H.I.; SCHAEFFER, G.W.; BARBARAS, G.D. Deposition of boron. s.l., USAEC, 1944. (AECD-2737).
83. SCHLESINGER, H.I.; SCHAEFFER, G.W.; BARBARAS, G.D. The deposition of pure boron I. A static method for the preparation of boron. Oak Ridge, Tenn., USAEC. Technical Information Division, May 1944. (MDDC 1338).
84. SCHLESINGER, H.I.; SCHAEFFER, G.W.; BARBARAS, G.D.; WARTIK, T. Deposition of pure boron II. A flow method for the deposition of boron on wires. Oak Ridge, Tenn., USAEC, Technical Information Branch, Aug., 1944. (MMDC-1339).
85. SCHLESINGER, H.I.; SCHAEFFER, G.W.; BARBARAS, G.D.; FARR, J.D. Deposition of pure boron III. A flow method for the

- deposition of boron in iron cylinders. Oak Ridge, Tenn., USAEC, Technical Information Division, Nov. 1944. (MMDC-1340).
86. SHAW, D.S. Introdução à química dos coloides e de superfícies. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da USP, 1975.
87. SHYNE, J.J.; BARR, H.N.; FLETCHER, W.D.; SCHEIBLE, H.G. Electrophoretic deposition of metallic and composite coatings. In: AES: 42. annual convention, Cleveland, Ohio, 1955. (Separata).
88. SUMNER, C.G. The anodic deposition of oleo-resinous lacquers. Trans. Faraday Soc., 36:272-8, 1940.
89. TAVENDALE, A.J. Characteristics of a boron-coated proportional neutron counter in the corona zone. J. Sci. Instrum., 39:124-6, 1962.
90. TISELIUS, A. & SVENSSON, H. The influence of electrolyte concentration of the electrophoretic mobility of egg albumin. Trans. Faraday Soc., 36:16-22, 1940.
91. TODD, J.H.; WESTON, L.W.; DIXON, G.J. Parallel plate ^{10}B neutron detector. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 219(3):575-81, 1984.
92. THENHOLME, W.M. Effects of reactor exposure on boron-lined and BF_3 proportional counters. IRE Trans. Nucl. Sci., 6(4):1-7, 1959.
93. TROELSTRA, S.A. Applying coating by electrophoresis. Philips Tech. Rev., 12(10):293-303, 1951.
94. UDY, M.C. High-cross-section materials. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Reactor handbook: materials. Geneva, Aug. 1955. c. 1.25, p. 505-31. (Selected reference material on atomic energy, 4).

95. VERDINCH, V. Preparation of layers by electrospraying and electrophoresis. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. Research materials for nuclear measurements: proceedings of the third international symposium..., held in Gatlinburg, Tenn., Oct. 5-8, 1971. Oak Ridge, Tenn., 1971. p.160-5. (CONF-711002).
96. VERWEY, E.J.W. Electrical double layer and stability of emulsions. Trans. Faraday Soc., 36:192-203, 1940.
97. VERWEY, E.J.W. The electrical double layer of oxidic substances specially in non-aqueous media. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 60:625-33, 1941.
98. VERWEY, E.J.W. Properties of suspensions especially in non-aqueous media. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 60:618-24, 1941.
99. VERWEY, E.J.W. The role of the double layer in the behavior of lyophobic colloids. In: ALEXANDER, J., ed. Colloid chemistry. New York, Reinhold, 1950. v.7, p. 47-66.
100. VERWEY, E.J.W. & OVERBEEK, J.Th.G. Theory of the stability of lyophobic colloids. The interaction of sol particles having an electrical double layer. Amsterdam, Elsevier, 1948.
101. WEGMAN, R.F. Effects of time elapsed between surface preparation and bonding on adhesive joint strength. SAMPE J., :19-21, Dec./Jan., 1968.
102. WEGMAN, R.F. How oxides of aluminum affect bond strength. Adhes. Age, :21-7, Jan. 1967.
103. WERNICK, S. & PINNER, R. The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys. 4. ed. Teddington, Robert Draper, 1972. v.1.
-