

Segregação do Urânio na Solidificação de Lingotes de Liga Al-U

RUI MARQUES DE LIMA⁽¹⁾
FRANCISCO AMBRÓZIO FILHO⁽²⁾

Foram realizados estudos experimentais com o objetivo de analisar a influência da velocidade de extração de calor, da temperatura de preaquecimento do molde e da temperatura de superaquecimento no vazamento sobre o tipo e a intensidade da macrossegregação de ligas Al-U. São apresentadas as formas e distribuições das estruturas de solidificação obtidas nas ligas Al-U hipereutéticas, sendo feita a análise qualitativa dos fatores descritos.

1. INTRODUÇÃO

A segregação inversa tem grande importância tecnológica porque é um fenômeno que ocorre na maioria das ligas sujeitas a contração durante a solidificação⁽¹⁾. As ligas Al-U estão sujeitas a forte contração durante a solidificação e exibem segregação inversa⁽²⁾. As ligas Al-U hipereutéticas, com composições maiores que 13% U, em peso, apresentam outras condições que favorecem a formação de heterogeneidades químicas de longo alcance: a diferença entre as temperaturas *liquidus* e *solidus* é grande e verifica-se a presença da fase UAl_3 no líquido durante a solidificação, a qual tem alta densidade quando comparada à densidade do líquido. Estudos anteriores deste sistema mostraram o aparecimento de diversas formas de macrossegregação nas ligas Al-U hipereutéticas⁽²⁻⁵⁾.

De acordo com o programa desenvolvido no Departamento de Metalurgia Nuclear para utilização das ligas Al-U como elemento combustível tipo placa para reatores de pesquisa⁽⁶⁾ a otimização das condições de produção de ligas fundidas, homogêneas e sem porosidades é uma das necessidades para que a liga seja utilizada como combustível.

Neste trabalho estuda-se o efeito da velocidade de resfriamento, da altura do molde e da temperatura de vaza-

mento sobre a macrossegregação transversal e longitudinal resultantes em lingotes dessas ligas, analisando-se os resultados obtidos em função das teorias de macrossegregação existentes.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As ligas foram obtidas a partir de alumínio comercialmente puro (99,7%) e urânio produzido no Departamento de Metalurgia da CNEN. O urânio foi obtido a partir de um sal, UF_4 , nuclearmente puro, por redução com magnésio em recipientes hermeticamente fechados⁽⁷⁾, sendo a seguir refinado a vácuo⁽⁸⁾. Seu grau de pureza era superior a 99,8%, tendo como impurezas: 0,05% Al; 0,033% Fe; 0,026% Si; 0,01% Mg; 0,005% Cu; 0,04% C; e 0,01% N.

Na preparação de ligas de composições até 30% U utilizou-se um forno

elétrico, tipo mufla, de potência máxima de 20 kW. Nas ligas com 45% U, utilizou-se um forno de alta frequência de 1000 kHz e de potência máxima de 25 kW.

As ligas foram preparadas em cadinho de grafita, pelo método de dissolução de urânio metálico no alumínio líquido, sendo a operação realizada ao ar, o que exigiu a técnica de oscilar a temperatura da carga entre temperaturas contendo sólido e líquido (*squeezing*), com o objetivo de reduzir o grau de porosidade. Experimentalmente verificou-se que essa técnica não remove de modo satisfatório os gases absorvidos na liga Al-45% U, sendo necessária, porém, juntamente com a agitação mecânica vigorosa do banho através de um bastonete de grafita, para se obter completa homogeneização do fundido antes do vazamento.

Durante as corridas foram retira-

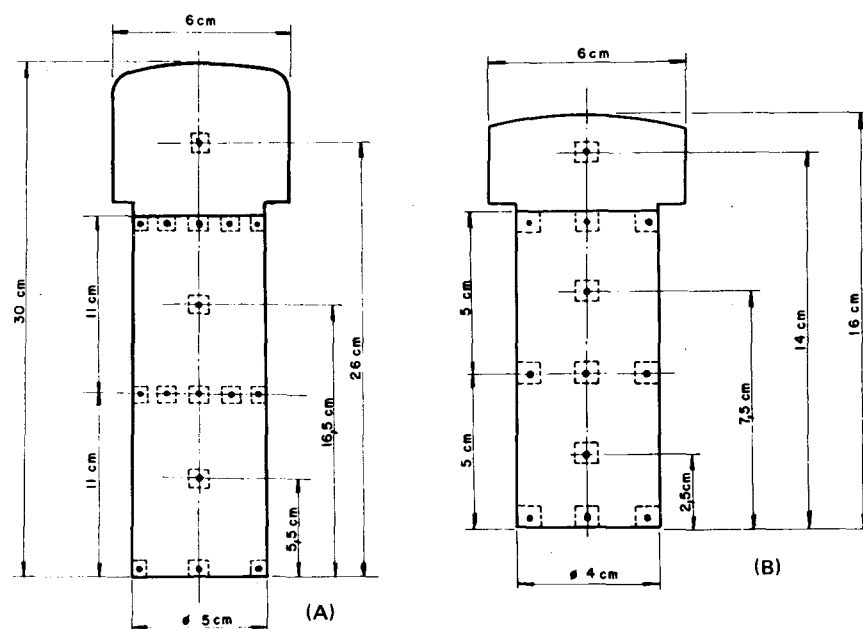


Fig. 1 — Lingotes utilizados correspondentes aos moldes a e b, com esquema de retirada de amostras.

Contribuição Técnica nº 1817. Apresentada ao XXXIX Congresso Anual da ABM; Belo Horizonte MG; julho de 1984.

- (1) Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista e Mestre; Departamento de Metalurgia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear; São Paulo SP.
(2) Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista e Doutor; Departamento de Energia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear; São Paulo SP.

das amostras do banho durante a fusão, por meio de um tubo de pìrex de 3,2 mm de diâmetro interno, antes de cada lingotagem. A pequena barra cilíndrica assim obtida imediatamente antes do vazamento representava a amostra do líquido homogêneo e serviu para confirmar a concentração média de soluto da liga. O conteúdo de urânio das pequenas barras cilíndricas era determinado por via úmida^(9,10).

Após a homogeneização efetuava-se o vazamento em lingoteiras de grafita preaquecidas a 250-350°C, exceto

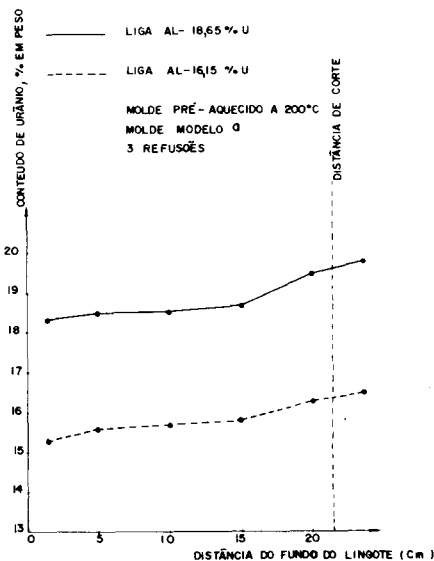


Fig. 2 - Segregação longitudinal do urânio nas ligas Al-16,15% U e Al-18,65% U.

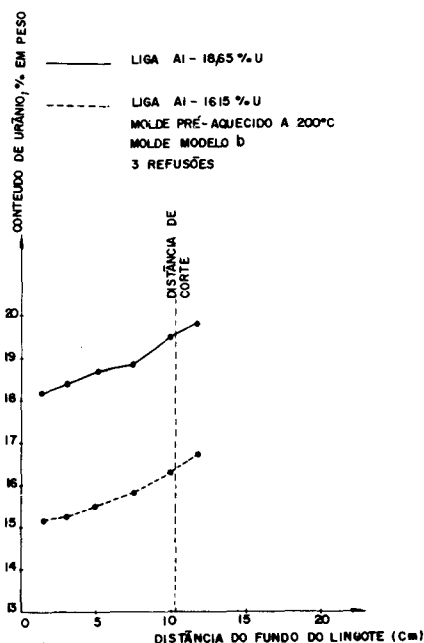


Fig. 3 - Efeito da altura do molde sobre a segregação longitudinal do urânio nas ligas Al-16,15% U e Al-18,65% U.

nas experiências realizadas com o objetivo de verificar a influência da velocidade de resfriamento, onde as lingoteiras foram preaquecidas a 600-650°C, 1100-1200°C ou deixadas resfriar lentamente dentro do forno.

Foi fixada a faixa de temperatura de 50 a 80°C, acima da linha *liquidus* em todas as operações de vazamento (temperatura medida no banho durante o vazamento), exceto nas experiências cujo objetivo era verificar o efeito da temperatura de vazamento, onde o metal fundido penetrava na lingoteira com superaquecimento máximo de 200°C.

O efeito do tamanho da lingoteira foi avaliado em dois tipos de moldes estáticos de grafita. A figura 1 indica as dimensões dos moldes cilíndricos utilizados.

Os conteúdos de urânio de amostras retiradas dos pontos estratégicos, mostrados na figura 1, foram determinados quantitativamente pela técnica de medida da densidade da liga Al-U⁽¹¹⁾. Na preparação dessas amostras para observação de sua microestrutura usou-se o polimento mecânico manual e ataque químico em solução de ácido fluorídrico a 1% ou KOH a 40%. Utilizou-se na observação e documentação microscopia ótica e eletrônica de varredura.

3. RESULTADOS

Os resultados experimentais mostrados nas figuras 2 e 3 revelam a distribuição de urânio no sentido longitudinal de lingotes de liga Al-16,15% U e Al-18,65% U solidificados nos moldes a e b (Fig. 1) respectivamente, preaquecidos a 200°C. Os gradientes de composição química observados nessas figuras da macrosegregação inversa do urânio, ou seja, há aumento do teor de urânio no decorrer da solidificação.

A comparação das figuras 2 e 3 mostra que os teores médios de urânio no início e no fim dessas curvas eram semelhantes, independentemente da altura do molde. Estes resultados revelam que o tamanho do molde não afeta fundamentalmente este tipo de segregação nas condições utilizadas.

As figuras 4 e 5 apresentam os resultados de segregação longitudinal obtidos nos moldes de modelo a (Fig. 1), com variação das condições de extração de calor e do preaquecimento do molde, para ligas contendo 30 a 45% U respectivamente. As curvas mostram que a redução da velocidade de solidificação altera o perfil de distribuição de soluto, de inverso para

normal, chegando a apresentar segregação por gravidade quando os moldes são deixados resfriar no forno.

Quando comparados os resultados das linhas contínuas das figuras 4 e 5 com os das figuras 2 e 3 verifica-se

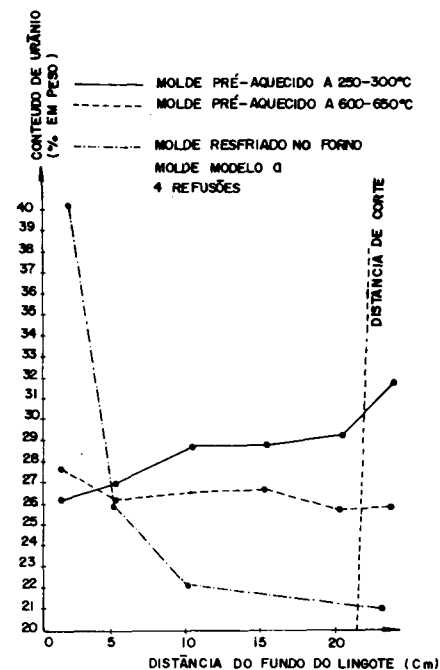


Fig. 4 - Efeito da velocidade de extração de calor e da temperatura de preaquecimento do molde na segregação longitudinal do urânio. Liga Al-30% U.

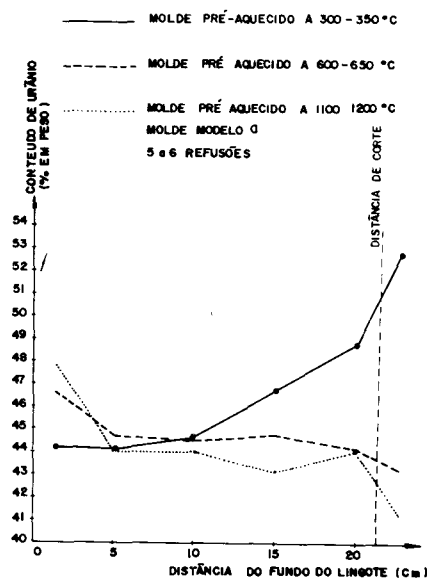


Fig. 5 - Efeito da temperatura de preaquecimento do molde na segregação longitudinal do urânio. Liga Al-45% U.

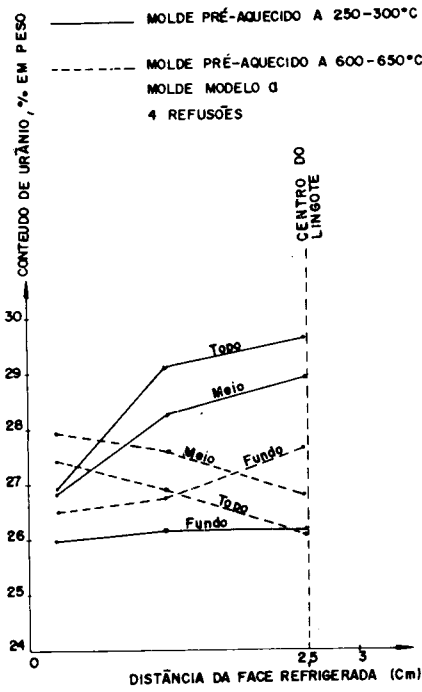


Fig. 6 - Efeito da temperatura de preaquecimento do molde na segregação transversal do urânio. Liga Al-30% U.

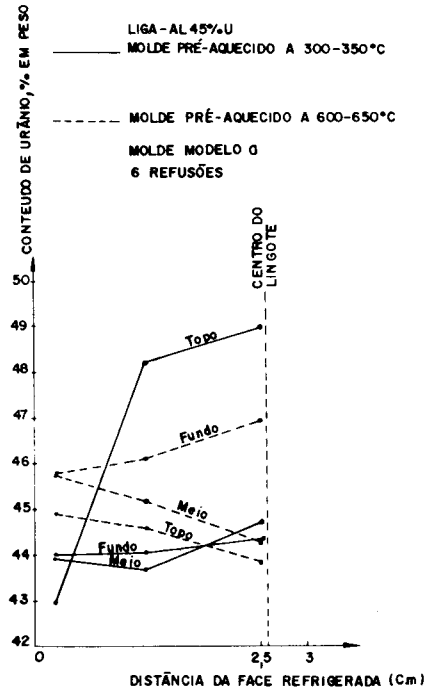


Fig. 7 - Efeito da temperatura de preaquecimento do molde na segregação transversal do urânio. Liga Al-45% U.

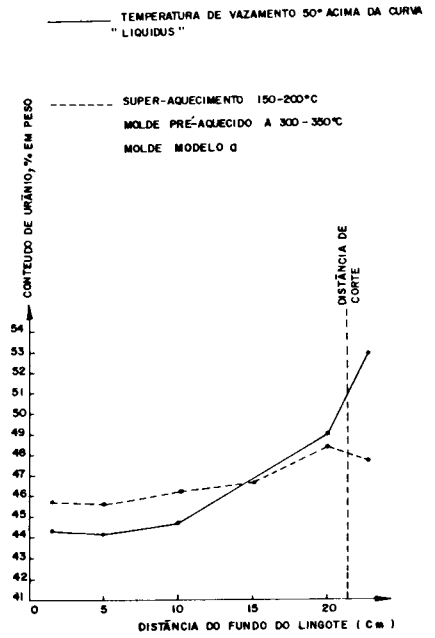


Fig. 8 - Efeito da temperatura de superaquecimento na segregação longitudinal do urânio. Liga Al-45% U.

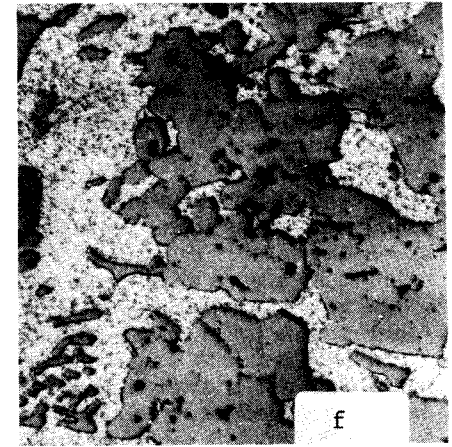
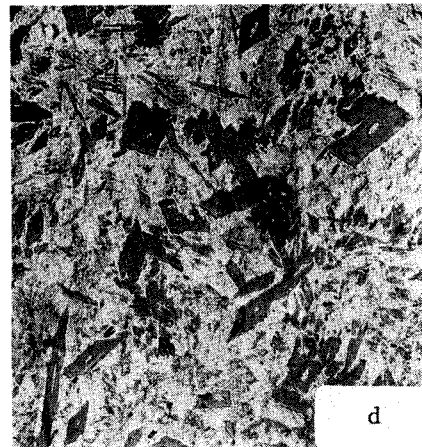
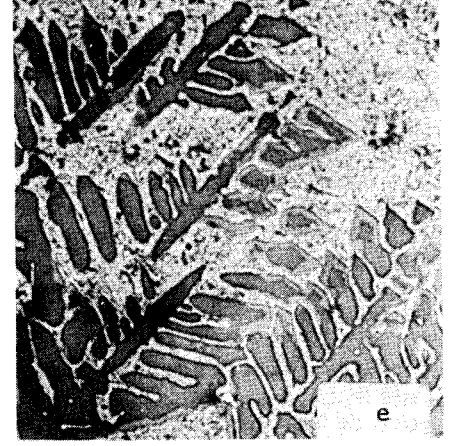
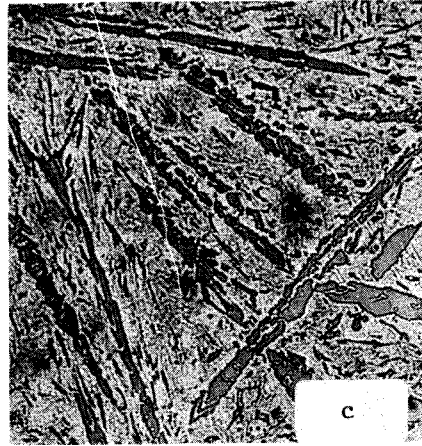
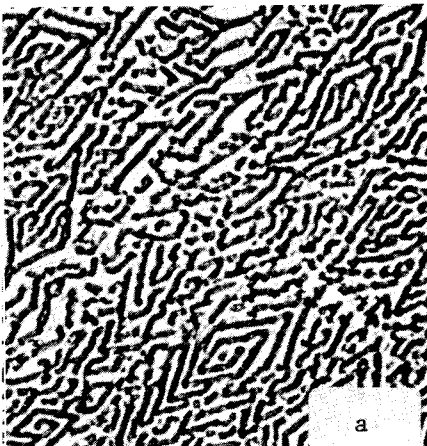


Fig. 9 - Formas e distribuições típicas das estruturas de solidificações na periferia (a,c,e) e no centro (b,d,f) em lingotes de liga Al-18,65% U (a,b); Al-30% U (c,d); e Al-45% U (e,f), revelando segregação inversa do urânio. Aumentos: c, d, e, f - 80X; a - 400X; b - 200X. Redução de 10%.

que a segregação inversa é mais intensa à medida em que a composição da liga se afasta da eutética.

Os resultados mostraram que os lingotes de ligas Al-45% U (linha contínua indicada na figura 5) resultaram segregados positivamente com valores muito elevados próximo ao fim da solidificação (região do topo do lingote). Nesta região, as análises revelaram conteúdos de urânio de 3 a 6% em peso, acima da composição média da liga.

As figuras 6 e 7 apresentam as curvas de segregação transversais obtidas em ligas com 30 e 45% U respectivamente, para moldes preaquecidos a 250-350°C e 600-650°C. Observa-se que a segregação inversa do urânio (linhas contínuas) ocorre mais intensamente nas seções próximas ao fim de solidificação. Nota-se também que a redução na velocidade de solidificação obtida nos moldes preaquecidos a 600°C não é suficiente para modificar o perfil de distribuição de soluto, de inverso para normal, no fundo do lingote.

A figura 8 mostra os resultados obtidos quando o vazamento foi efetuado com maior temperatura de superaquecimento. Para conveniente comparação está indicada nessa figura a curva de segregação inversa obtida com superaquecimento de 50°C acima da linha *liquidus*, a qual foi mostrada anteriormente na figura 5. Os resultados experimentais revelaram conteúdos de urânio menores, próximos ao fim da solidificação, em lingotes de Al-U vazados com temperaturas de superaquecimento de aproximadamente 200°C.

A figura 9 mostra as formas e distribuições típicas de estruturas na periferia (a,c,e) e no centro (b,d,f) de lingotes de ligas Al-U, revelando segregação inversa.

Na figura 10 foram comparadas as formas e distribuições típicas de estruturas resultantes próximas às faces refrigeradas (a,c) e no centro (b,d) de lingotes de liga Al-30% U revelando segregação inversa (a,b) com aquelas resultantes na segregação normal (b,d). Nesta comparação observam-se nitidamente importantes alterações nas formas e distribuições das estruturas de solidificação quando a segregação passou de inversa (a,b) para normal (c,d). A estrutura mostrada em (a) era típica nas regiões próximas à base e faces refrigeradas dos lingotes obtidos nos moldes preaquecidos a 250-350°C e nas faces externas da seção do fundo dos lingotes obtidos nos moldes preaquecidos a 600-650°C, onde foi verificada ainda segregação transversal

inversa do urânio. A estrutura mostrada em (c) era típica nas regiões próximas às faces refrigeradas da metade superior e no centro, próximo à base dos lingotes resfriados nos moldes preaquecidos a 600-650°C. A estrutura mostrada em (b) era típica nas regiões centrais da metade superior dos lingotes resfriados com maior velocidade, enquanto que em (d) é mostrada a estrutura nessas mesmas regiões, quando os lingotes eram resfriados mais lentamente (segregação normal). A análise do conteúdo do urânio revelou que as regiões mostradas em (a) e (d) eram segregadas negativamente, enquanto as regiões mostradas em (b) e (c) eram segregadas positivamente.

4. DISCUSSÃO

As ligas de composições hipereutéticas estudadas no presente trabalho apresentaram três tipos de macrossegredação do urânio: inversa, normal e por gravidade. Para altas velocidades de resfriamento, no caso do lingotamento convencional em moldes preaquecidos até 350°C, a macrossegredação foi sempre de natureza inversa (linhas contínuas mostradas nos gráficos de segregação). Para moldes preaquecidos acima de 600°C, o modo de

segregação foi normal, exceto nas seções do fundo dos lingotes (linhas tracejadas indicadas nas figuras 4, 5, 6 e 7). Nos moldes resfriados dentro do forno, o tempo de solidificação foi suficientemente longo para que a ação da gravidade separasse as fases com composições diferentes da composição média do metal solidificado (linha traço-ponto indicada na figura 4).

Definindo-se a segregação como a diferença entre a concentração local de soluto e a concentração média de soluto da liga, as seguintes observações podem ser feitas acerca da curva de segregação ilustrada no gráfico da figura 2 (segregação inversa do urânio): no fundo do lingote, a segregação assume um valor negativo; próxima à seção intermediária, a segregação assume pequenos valores negativos; e finalmente próxima do topo do lingote, a segregação muda de sinal, o que assegura a conservação total de soluto. Este tipo e intensidade do perfil final de distribuição do urânio podem ser previstos através da análise qualitativa das equações propostas por Youdelis⁽¹⁾.

Da comparação das curvas (Figs. 2 e 3), observa-se que o tipo inverso da segregação do urânio não é alterado,

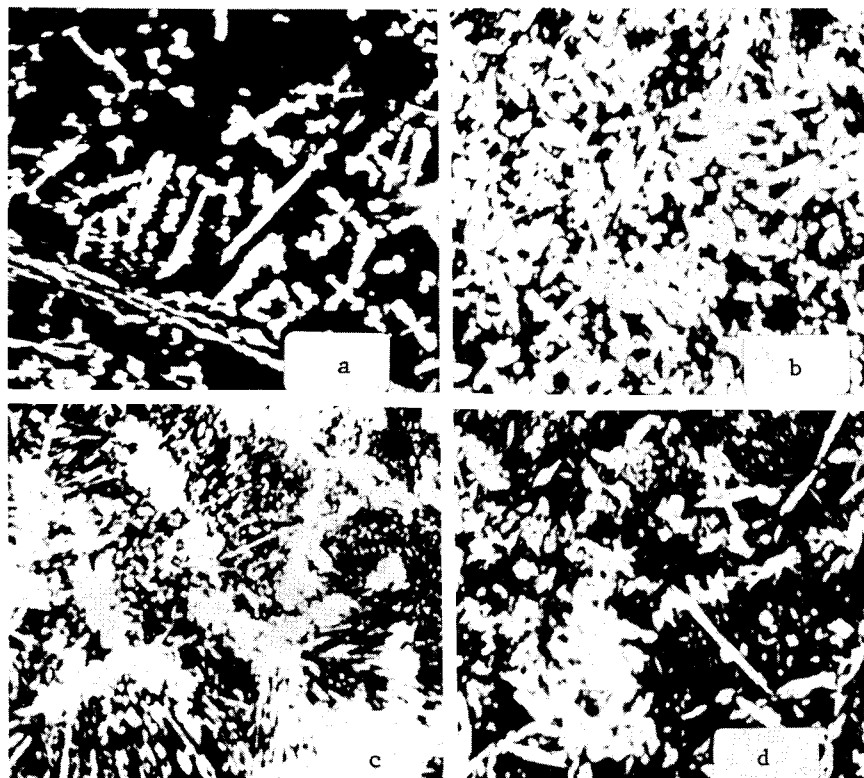


Fig. 10 — Formas e distribuições das estruturas de solidificação na segregação inversa (a,b) e na segregação normal (c,d), resultantes em lingotes de liga Al-30% U. As regiões claras são fases densas e mais enriquecidas em soluto que o líquido (UAl_3 e UAl_4). Microscopia eletrônica de varredura. Aumento 75X, reduzido de 15%.

com manutenção dos teores iniciais e finais de urânio em ambos os casos.

O aumento do conteúdo de urânio da liga Al-U 30% U e 45% U revelou gradientes de composição química, resultantes da segregação inversa do urânio, mais intensos (linhas contínuas mostradas nas figuras 4, 5, 6, 7). Nessas composições foi observada nos lingotes solidificados a seguinte distribuição de estruturas: em regiões próximas à base e faces refrigeradas, uma estrutura de grãos mais alongados (Figs. 9c e 9e); no centro do lingote, a partir da secção intermediária, uma estrutura equiaxial com grande quantidade de partículas densas de UAl_3 e UAl_4 e mais enriquecidas em soluto do que o líquido (Figs. 9d e 9f). Na liga Al-45% U, o tamanho dessas partículas (Fig. 9f) na zona equiaxial era relativamente maior do que aquelas observadas nas ligas com menores conteúdos de urânio.

Formas e distribuições de estruturas semelhantes a estas (grãos mais alongados próximos à periferia do lingote) e intervalos relativamente maiores entre as curvas *solidus* e *liquidus* têm sido apontados como a causa do aumento da segregação negativa junto às faces refrigeradas de lingotes de liga que se contraem durante a solidificação⁽¹²⁾. Estes fatos devem ter contribuído para aumentar as diferenças na concentração de urânio em peso, entre a periferia e o centro dos lingotes de ligas com elevados conteúdos de urânio.

A região central, próxima ao fim da solidificação (topo do lingote da liga Al-45% U) revelou conteúdos de urânio maiores do que aqueles previstos na teoria de segregação inversa⁽¹⁾ (pela teoria deveria ser esperado no máximo 1 a 2% U, em peso, acima do conteúdo médio de soluto da liga). Uma provável explicação é dada pelo autor dessa teoria⁽¹³⁾ com base na movimentação de cristais primários no sentido do fim da solidificação em lingotes resfriados rapidamente. Essa mesma explicação já havia sido utilizada para justificar resultados obtidos no sistema Ag-Cu⁽¹⁴⁾, bastante semelhantes ao deste trabalho.

A alteração do perfil final de distribuição de soluto de inverso para normal (linhas tracejadas obtidas nos moldes preaquecidos a 600 e 1200°C e ilustradas nas figuras 6 e 7) é considerado um fato comum nas ligas que se contraem durante a solidificação,

quando o tempo de solidificação foi suficientemente longo⁽¹⁵⁾. A figura 10 revela estruturas com alteração na quantidade de fases densas e enriquecidas de soluto (UAl_3 e UAl_4) ao se mudar o perfil final de distribuição de soluto, de inverso para normal. Como pode ser observado nas figuras 6 e 7, na secção do fundo do lingote continuou ainda existindo segregação inversa. Quando o tempo de solidificação for excessivamente longo (linha traço-ponto mostrada na figura 4) irá ocorrer nas ligas Al-U macrossegredação no sentido longitudinal por gravidade, devido a deposição nas zonas baixas da lingoteira das fases densas (UAl_3 e UAl_4). Resultados semelhantes foram obtidos anteriormente⁽¹⁶⁾.

A linha tracejada mostrada na figura 8 revela que o superaquecimento do banho tem um efeito semelhante àquele do preaquecimento do molde a temperaturas mais altas.

As experiências realizadas mostraram maior homogeneidade da liga ao se diminuir a velocidade de resfriamento durante a solidificação. Com a redução na velocidade de resfriamento foi alterado o perfil final de soluto, de inverso para normal, produzindo ligas mais homogêneas, apesar de ainda haver macrossegredação. Assim, admite-se que velocidades de resfriamento intermediárias às utilizadas poderiam aumentar a homogeneidade dessas ligas, não se esquecendo de que na secção do fundo do lingote ainda ocorreu segregação inversa, enquanto no resto do lingote era observada segregação normal.

5. CONCLUSÕES

As ligas Al-U hipereutéticas podem apresentar três tipos de macrossegredações do urânio: inversa, normal e por gravidade.

Para altas velocidades de resfriamento (solidificação em lingoteiras preaquecidas a 250-350°C) a segregação é sempre do tipo inversa e a intensidade aumenta à medida que o conteúdo de urânio da liga Al-U hipereutética aumenta (composição de liga acima de 13% U, em peso).

Na prática de fundição dessas ligas não ocorre deposição longitudinal de fases densas e enriquecidas de soluto (UAl_3 e UAl_4), por ação da gravidade nas zonas baixas da lingoteira, por causa do limitado tempo de solidifi-

cação imposto nestas condições.

A redução moderada na velocidade de resfriamento (obtida nos moldes preaquecidos a 600-650°C) produziu lingotes de liga Al-U longitudinalmente mais homogêneos. No entanto, no sentido transversal do lingote, foi observada ainda tanto macrossegredação inversa como normal.

BIBLIOGRAFIA

1. YOUDELIS, W.V. — Theory of inverse segregation. Proc. Conf. The Solidification of Metals, Brighton, dez. 1967; The Iron and Steel Institute, Londres, 1968, p. 112-18.
2. THURBER, W.C. & BEAVER, R.J. — Segregation in uranium-aluminum alloys and its effect on the fuel loading of aluminium-base fuel elements. Proc. Simp. The Reactor Fuel Measurement Techniques, Michigan, jun. 1958; Oak Ridge National Laboratory, sem data, p. 9-29.
3. LOEWENSTEIN, P.; CORZINE, P.D. & WONG, J. — Fabrication of core materials. In: KAUFMANN, A.R., editor. Nuclear Reactor fuel elements metallurgy and fabrication. New York, N.Y., Wiley, 1962, p. 383-91.
4. ALLEN, B.C. & ISSEROW, S. — Acta Metall, 5, p. 465-72, 1957.
5. BRAMFITT, G.L. & LEIGHTLY JR., H.P. — Metallography, 1, p. 165-53, nov. 1968.
6. AMBRÓZIO F^o, F.; QUADROS, N.F.; HAYDT, H.M. & SOUZA SANTOS, T.D. — Metalurgia-ABM, v. 32, maio 1976, n^o 222, p. 327-33.
7. FREITAS, C.T. — Metalurgia-ABM, v. 24, fev. 1968, n^o 123, p. 131-38.
8. FREITAS, C.T.; CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F.; CAPOCCHI, J.D.T. — Metalurgia-ABM, v. 24, abril 1968, n^o 125, p. 273-80.
9. BRIL, K.; BRIL, S.; FEDERGRÜN, L.; HOLZER, S.; MADJAR, J.B. & RETHY, B. — Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, Orquima, 1959.
10. MAIN, A.R. — Analyt. Chem. 26(9), p. 1507-9, set. 1954.
11. ARONIN, L.R. & KLEIN, J.L. — Use of a density (specific volume) method as a sensitive absolute measure of alloy composition, and its application to the aluminium-uranium. Cambridge, Mass., Nuclear Metals, out. 1954.
12. EDWARDS, K.P. & SPITTLE, J.A. — Metall. Trans., 3(4), p. 1004-5, abr. 1972.
13. YOUDELIS, W.V. — Proc. Conf. The Solidification of Metals, Brighton, dez. 1967; The Iron and Steel Institute, Londres, 1968, p. 397.
14. WATSON, J.H. — J. Inst. Metals, 35, p. 347-58, 1932.
15. JAFFREY, D. — Metal Sci., 9(1), p. 13-17, jan. 1975.
16. AMBRÓZIO F^o, F. & VIEIRA, R.R. — Metalurgia-ABM, v. 31, fev. 1975, n^o 207, p. 73-80.