

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE SEGREGAÇÃO EM LIGAS
ALUMÍNIO-URÂNIO**

Rui Marques de Lima

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre - Área Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Clauer Trench de Freitas

São Paulo
1979

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

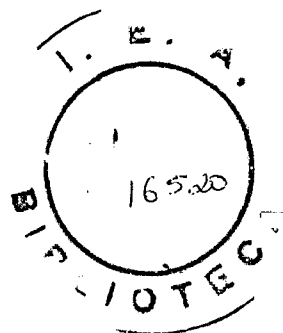
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo de Segregação em Ligas Alumínio-Urânio

RUI MARQUES DE LIMA

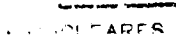
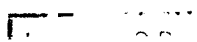
Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre - Área Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear."

Orientador: DR. CLAUER TRENCH DE FREITAS



SÃO PAULO

1979



Aos meus pais,
meus irmãos e
a Maria da Glo
ria.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Dr. Clauer Trench de Freitas, a quem se deve a orientação, o autor agradece pelo interesse e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho, o autor é reconhecidamente grato pelo inestimável auxílio prestado, tanto na realização das experiências como pelas inúmeras sugestões que muito contribuíram para que a presente dissertação pudesse ser elaborada mais cuidadosamente.

Aos companheiros do Departamento de Metalurgia Nuclear, o autor agradece pela ajuda valiosa que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Dr. Abhijit Bose, o autor agradece pela contribuição de inúmeras sugestões e revisão do texto.

Ao amigo e Eng. Rubson Pereira da Silva, o autor agradece pela troca de idéias.

Ao Sr. Aparecido Ferreira, o autor agradece pela valiosa ajuda prestada na realização das experiências.

Aos Srs. João Batista C. Cardoso, Osmar M. Kawamoto e Srtas. Lusinete Pereira Barbosa, Florinda Vieira e Ana Lucia Parrilla o autor externa seus agradecimentos pelos serviços complementares realizados.

Ao Programa Nuclear Brasileiro, o autor agradece pelo apoio financeiro.

Ao Professor Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, o autor agradece pelas facilidades proporcionadas para a realização do trabalho.

R E S U M O

Consideram-se as relações entre solidificação de ligas binárias e segregação de soluto. Estudam-se as estruturas de solidificação e a redistribuição de soluto na solidificação de ligas com micromorfologia dendrítica. As teorias de macro e microsegregação são revistas. Estudam-se também os mecanismos que podem alterar a estrutura de solidificação com o objetivo de produzir-se ligas mais homogêneas.

Desenvolveu-se na parte experimental, o estudo das estruturas de solidificação e de segregação nas ligas alumínio-urânio, para teores de 13 a 45%U. Efetua-se este estudo através da solidificação convencional em moldes estáticos.

As ligas com composições até 20%U foram estudadas tanto por solidificação em lingoteiras como por solidificação unidirecional. Verifica-se que estas ligas apresentam estruturas semelhantes às ligas hipoeutéticas, ou seja, fase α com morfologia dendrítica e eutético interdendrítico.

Nas ligas com composições acima de 25%U, nota-se o aparecimento das fases $UA\lambda_3$ e $UA\lambda_4$ com morfologia dendrítica. A morfologia da fase $UA\lambda_3$ dendrítica é afetada pela concentração de soluto da liga e pela velocidade de crescimento. O aspecto não-singular da interface de crescimento da fase $UA\lambda_3$ dendrítica pode ser destruído com a diminuição da concentração de soluto da liga.

Nas ligas obtidas com maior velocidade de resfriamento verifica-se a tendência de ocorrer grande quantidade de cristais / equiaxiais das fases enriquecidas de soluto nas regiões centrais da metade superior do lingote. Nas regiões mais externas, observa-se o crescimento dendrítico destas fases em composições de li

gas acima de 25%U. Uma suficiente redução na velocidade de resfriamento altera a forma e a distribuição da estrutura de solidificação, assim como o tipo e a intensidade da segregação.

Estuda-se a distribuição do urânio na macroestrutura solidificada do lingote quando se altera pelo menos uma das seguintes variáveis de fundição: velocidade de resfriamento, superaquecimento, tamanho, forma e temperatura do molde; temperatura no montante do lingote, número de refusões; e o tempo de homogeneização e agitação do banho. Nota-se que os gradientes de urânio aumentam à medida que a composição desvia-se da eutética. A redução na velocidade de resfriamento promove à segregação horizontal do urânio e reduz a segregação vertical.

Na discussão desses resultados mostra-se que as regiões de estabilidade de determinadas formas de estruturas, verificadas nos lingotes estudados, podem ser obtidas em função da velocidade de crescimento e da concentração de soluto. A segregação do urânio, nas ligas obtidas com maior velocidade de resfriamento, pode ser prevista para todas as composições estudadas pela teoria de segregação inversa. A segregação positiva na região superior do lingote surge quando ocorrem, nos estágios iniciais da solidificação, a nucleação e crescimento de uma quantidade de cristais primários / maior do que aquela de equilíbrio. Posteriormente, estas partículas movem-se para o eixo central das regiões superiores do lingote durante a solidificação em lingoteiras.

A origem da segregação negativa próxima às faces refrigeradas deve-se a dois mecanismos: 1) correntes de líquido empobrecido de soluto nos canais formados por fases dendríticas ou equiaxiais em direção às faces refrigeradas; 2) movimento de fases enriquecidas de soluto para as últimas regiões a solidificar.

A segregação normal do urânio é analisada utilizando-se o

conceito de rejeição de soluto à frente de uma interface de crescimento com micromorfologia dendrítica. Assume-se que a composição das dendritas de fases primárias não permanece efetivamente na composição K_0C_0 . Portanto, este fato também contribui para a segregação. Também discute-se a possibilidade de ter ocorrido corrente de líquido induzida por diferenças de densidade, interações entre dendritas, decantação de líquido interdendrítico e porosidades, as quais poderiam ter afetado a intensidade da segregação. Analisa-se a segregação na temperatura eutética e a deposição de fases enriquecidas de soluto.

A B S T R A C T

The relations between alloy solidification and solute segregation were considered. The solidification structure and the solute redistribution during the solidification of alloys with dendritic micromorphology were studied. The macro and microsegregation theories were reviewed. The mechanisms that could change the solidification structure were taken into account in the context of more homogeneous alloy production.

Aluminum alloys solidification structures and segregation were studied experimentally in the 13 to 45% uranium range, usually considering solidification in static molds.

The uranium alloys with up to 20% uranium were studied both for solidification in ingot molds and for controlled directional solidification. It was verified that these alloy compositions had structures similar to those of hypoeutectic alloys, showing an α phase with dendritic morphology and interdendritic eutectic.

For the alloys with more than 25% uranium, it was observed the formation of UAl_3 and UAl_4 phases with dendritic morphology. The dendritic UAl_3 phase morphology was affected both by the solute concentration in the alloy and by the growth rate. The dendritic UAl_3 phase non-singular aspect could be destroyed with decrease of the alloy solute concentration.

In the alloys obtained with higher cooling rates it was found a tendency for the formation of substantial quantities of equiaxial crystals of the solute enriched phases in the central regions of the ingot upper half. In the more external regions it was observed dendritic growth of these phases, for alloy compositions with over 25% uranium. An adequate reduction in the cooling rate changed the solidification structure form and distribution, as well as the segregation type and intensity.

The uranium content in the solidified macrostructures is presented as a function of: cooling rate, superheating, mold size, mold form and its temperature, number of remeltings and time for the melt homogenization and agitation. It was observed that the uranium concentration gradient increased with the deviation from the eutectic composition. The cooling rate reduction promoted horizontal segregation of the uranium, decreasing its vertical segregation.

It was shown that the stability regions of certain structure forms found in the ingot could be obtained as a function of the growth rate and solute concentration. The uranium segregation for the alloys obtained with higher cooling rates, was anticipated for all the compositions studied using the inverse segregation theory. The positive segregation in the ingot higher regions appeared when, in the solidification initial stages, it occurred nucleation and growth of crystals in a quantity larger than that corresponding to equilibrium. These particles moved later to the central axis of the ingot higher regions during the solidification in the ingot molds.

The origin of the negative segregation close to the cooled ingot faces is due to two mechanisms: 1) movement of solute depleted liquid in the channels of dendritic or equiaxial phases in the direction of the cooled faces; 2) movement of solute enriched phases to the last regions to be solidified.

The uranium normal segregation is analysed using the concept of solute rejection in front of a growth interface with dendritic micromorphology. It is assumed that the composition of the primary phase dendrites do not stay effectively in the $K_0 C_0$ value. Therefore, this fact contributes also for the segregation. It is discussed the possibility of occurring liquid currents induced by density

differences, dendritic interactions, decanting of the solute-rich interdendritic liquid, and porosity, that may have affected the segregation intensity. The segregation at the eutectic temperature and the deposition of solute enriched phases are also analysed.

ÍNDICE GERAL

	Pág.
I. INTRODUÇÃO	1
Segregação de soluto	1
Redistribuição de soluto na solidificação	1
Considerações gerais	1
Micromorfologia da interface sólido/líquido	5
Análise da redistribuição de soluto na solidificação dendrítica	9
Crescimento	15
Nucleação	16
Fluxo de calor na solidificação	18
Solidificação de ligas com composições não-eutéticas	23
Tipos de microsegregação	25
Dendrítica	25
De contorno de grão	29
Controle	30
Macrosegregação	32
Origem e os mecanismos responsáveis	32
Tipos de macrosegregação	34
Por gravidade	34
Normal por mistura da camada de difusão	35
Normal e inversa por contração	36
Normal e inversa por convecção	42
Exsudação	46
Macrobandagem	47
Formação de "freckles" e segregados em "A" ou "V"	48
Controle	51

Liga alumínio-urânio	54
Objetivo do presente trabalho	62
II. MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS	65
Materiais e equipamentos	65
Preparação das ligas	65
Análises	66
Técnica experimental	68
Preparação de ligas com composições até 30% U	68
Preparação de ligas com composição de 45% U	69
Métodos de análise do conteúdo de urânio	71
Ensaio metalográfico	82
III. RESULTADOS	84
Preparação e textura das ligas	84
Análises	100
IV. DISCUSSÃO	110
V. CONCLUSÕES	144
VI. SUGESTÕES PARA FUTUROS ESTUDOS	148
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

SEGREGAÇÃO DE SOLUTO

Pode-se definir segregação como uma distribuição não uniforme dos elementos químicos presentes num lingote solidificado. Na prática, a solidificação de lingotes de ligas metálicas corresponde a um fenômeno de não-equilíbrio. Quando uma liga líquida de composição uniforme está solidificando numa faixa de temperatura, ocorre a formação de material sólido com composição diferente daquela do líquido do qual se forma. O aparecimento de um gradiente de composição na estrutura solidificada decorre da rejeição de soluto adiante da interface sólido/líquido que avança no seio do banho fundido. A estrutura resultante, quimicamente heterogênea, contraria assim o diagrama de equilíbrio correspondente. Se o alcance da redistribuição de heterogeneidades é da ordem do espaçamento dendrítico (escala microscópica) surge a microsegregação. Por outro lado, se o alcance é numa escala muito maior (macroscópica), surge a macrosegregação. A ocorrência de locais com valores de composição maiores ou menores que o valor nominal da liga em questão é, na prática, um fato inerente ao processo de solidificação. Esse fenômeno é genericamente conhecido como segregação de soluto e suas consequências tem grande importância tecnológica. A compreensão do processo de solidificação é um requisito básico para melhorar-se a qualidade de fundição (16,30,81).

REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO NA SOLIDIFICAÇÃO

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Na solidificação de uma liga binária a diferença de con

centração de soluto entre as fases sólidas e líquidas em equilíbrio é expressa pelo coeficiente de distribuição (K). O coeficiente de distribuição é, por definição, a relação entre a concentração de soluto em equilíbrio no cristal solidificado e a concentração no líquido remanescente (30).

A classificação dos solutos é dada em função de K . Se K é menor do que 1, o soluto diminui o ponto de fusão do solvente; se K for maior do que 1, o soluto aumenta o ponto de fusão do solvente. Considera-se na figura 1 a solidificação de uma liga binária eutética nas composições C_0 e C_0' . A parte do diagrama de equilíbrio que contém C_0 , isto é, nas composições menores do que C_E (composição na temperatura eutética), apresenta K menor do que 1; naquela que contém C_0' , apresenta K maior do que 1. Na parte do diagrama em que as linhas "solidus" e "liquidus" descem com o aumento da concentração de soluto, o coeficiente K pode variar desde valores próximos de 1 (para sistemas constituídos de átomos muito semelhantes) até valores tão baixos quanto 0,001 (para sistemas considerados eutéticos puros). Na outra parte do diagrama os valores de K normalmente ficam entre 1 e 3.

Para facilitar a análise do processo de solidificação, a maioria dos trabalhos tratando desse assunto tem assumido que K é menor do que 1. Essa consideração não implica que as equações deduzidas não sejam válidas para o caso de K maior do que 1 (30). Portanto será assumido neste estudo que K é menor do que 1. Considera-se a solidificação da liga com composição C_0 na figura 1. A solidificação começa quando a temperatura atinge a intersecção T_L , da vertical C_0 com a curva "liquidus". A concentração de soluto no sólido formado é dada pela intersecção da horizontal à temperatura T_L , com a curva "solidus". A relação entre a concentração de soluto entre as fases sólidas e líquidas

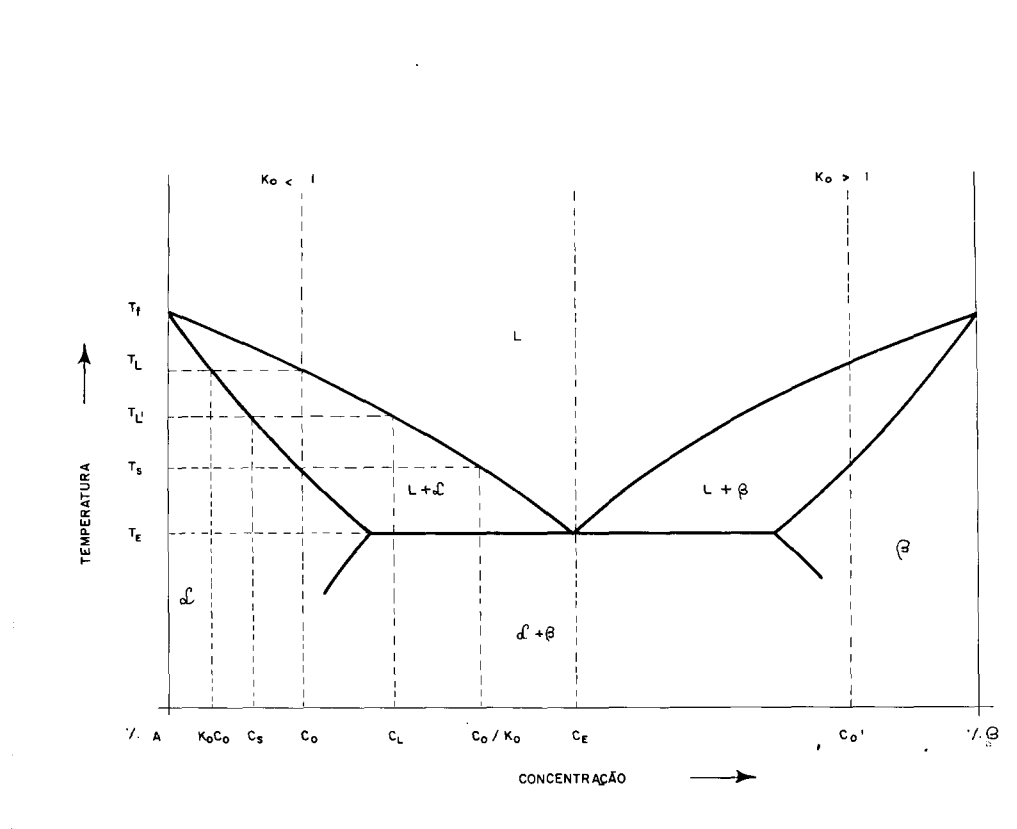


Fig. 1 -

Diagrama de equilíbrio do tipo eutético para uma liga binária com solubilidade limitada de ambos os componentes no estado sólido.

em equilíbrio é C_s/C_L e definida como sendo K_0 , coeficiente de distribuição de equilíbrio. Num processo real de solidificação, o coeficiente de equilíbrio raramente é atingido a não ser que a velocidade de solidificação seja muito baixa e a turbulência do líquido muito alta, o soluto rejeitado pelo sólido que se forma acumula-se na interface sólido/líquido conforme esta avança. A concentração do líquido nas seções próximas da interface é maior do que no líquido longe da interface. Assim, a concentração do sólido que se forma a partir desse líquido é mais do que K_0 vezes a concentração do líquido longe da interface (C_0). No entanto, bastante próxima de K_0 vezes a composição média do líquido situado dentro de algumas distâncias atômicas.

Se o transporte de átomos no líquido se der apenas por difusão, e desde que o volume total de líquido seja muito maior do que a região que está solidificando, o coeficiente de distribuição efetivo se elevará até atingir, em regime permanente, o valor 1. Isto acontece da seguinte maneira: conforme a solidificação progride, a quantidade de soluto na região à frente da interface (região chamada camada de difusão) aumenta. A espessura (δ) da camada e a concentração de soluto máxima aumentam. Quando a concentração de soluto no líquido junto a interface atinge o valor C_0/K_0 (onde C_0 é a concentração no líquido longe da interface), a concentração dos cristais que se forma é $K_0 \cdot (C_0/K_0)$, ou seja, igual a C_0 .

Neste ponto a camada de difusão atinge um regime permanente porque as quantidades de soluto provenientes do líquido são iguais as que passam para o sólido.

Geralmente, no entanto, a difusão não é o único mecanismo de transporte no líquido. Mesmo em líquidos não submetidos a agitação há, normalmente, alguma convecção natural e portanto

não se atinge o valor de K efetivo igual a 1. O efeito de qualquer turbulência no líquido é de reduzir a espessura da camada de difusão (δ). A diminuição de (δ) implica numa menor concentração do líquido junto a interface e, portanto, em um menor valor para K .

Burton, Prim e Slichter (13) deduziram a seguinte expressão para o coeficiente efetivo de difusão:

$$K_E = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) - \exp\left(\frac{R\delta}{D_L}\right)} \quad (1)$$

onde R é a velocidade de avanço da interface, D é o coeficiente de difusão de soluto no líquido, δ é a espessura da camada de difusão e K_E é o valor do coeficiente efetivo de distribuição para as condições de equilíbrio.

Um aumento de R ou de δ faz com que K se aproxime da unidade. Uma maior difusividade, por outro lado, corresponde a uma menor taxa de aumento de K com o aumento de R . A velocidade de avanço da interface, isto é, a velocidade de solidificação pode ser aumentada sem que haja um aumento de K . Isto ocorre se houver uma diminuição correspondente de δ , o que se consegue com uma maior agitação do banho.

MICROMORFOLOGIA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

Considere-se a solidificação de uma liga binária monofásica de composição C_0 com interface de crescimento plana e coeficiente de distribuição menor do que 1 (Fig. 1). Admita-se ainda que a interface tenha alcançado a condição de estado estacionário, isto é, a composição do sólido é igual a do líquido não perturbado, e que a temperatura da interface está na temperatura

"solidus" (T_s) conforme ilustrado na figura 2a. A composição do sólido na interface será C_0 e a do líquido C_0/K como esquematizada na figura 2b. Adiante da interface haverá um crescimento de soluto no líquido decorrente da rejeição de soluto. A espessura da camada limite rica em soluto na frente da interface é aproximadamente D_L/R onde D_L é o coeficiente de difusão de soluto no líquido e R é a velocidade de avanço da interface. Na solidificação com interface de crescimento plana a espessura da camada limite fica entre 10^{-3} e 10^{-1} cm (12). A camada limite provoca uma mudança contínua na temperatura "liquidus" adiante da interface. Se o gradiente de temperatura no metal fundido é mais alto do que o gradiente de temperatura "liquidus", a interface de crescimento plana será estável. Entretanto, quando o gradiente térmico na interface sólido/líquido decresce para valores abaixo do gradiente de temperatura "liquidus", é dito que o líquido está super-resfriado constitucionalmente e a interface de crescimento plana será instável (Fig. 2c). Um critério para a estabilidade da interface é dado pela equação (12):

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m_L}{D_L} \left(\frac{1-K}{K} \right) C_0 \quad (2)$$

onde m_L é a inclinação da linha "liquidus", K o coeficiente de distribuição e G o gradiente térmico adiante da interface sólido/líquido. A figura 2d ilustra a transição da micromorfologia em função dos parâmetros da equação 2. A interface plana é favorecida por altos gradientes de temperatura e menores velocidades de crescimento. A medida que aumenta a quantidade de soluto torna-se mais difícil manter-se uma interface de crescimento plana. A quantidade de soluto adiante da interface sólido/líquido aumenta quanto maior for a velocidade de solidificação e a faixa

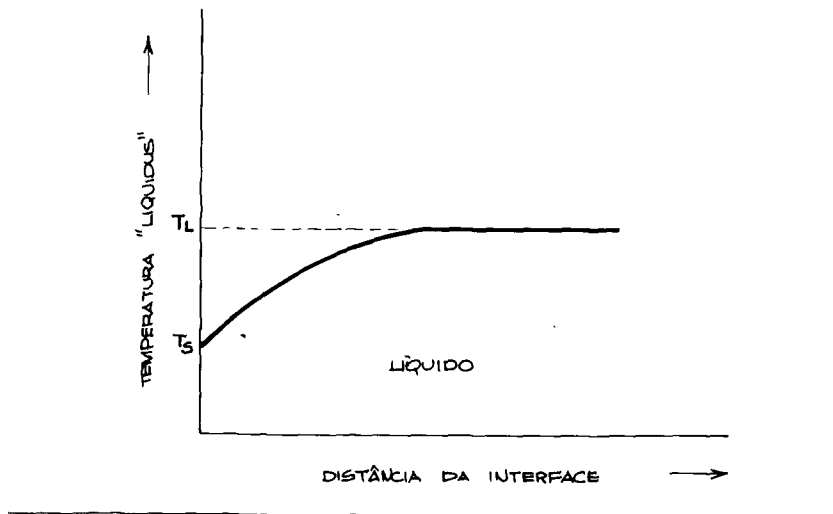


Fig. 2a -
Distribuição real
de temperaturas no
líquido.

Fig. 2b -
Distribuição real de
concentrações de soluto
no líquido.

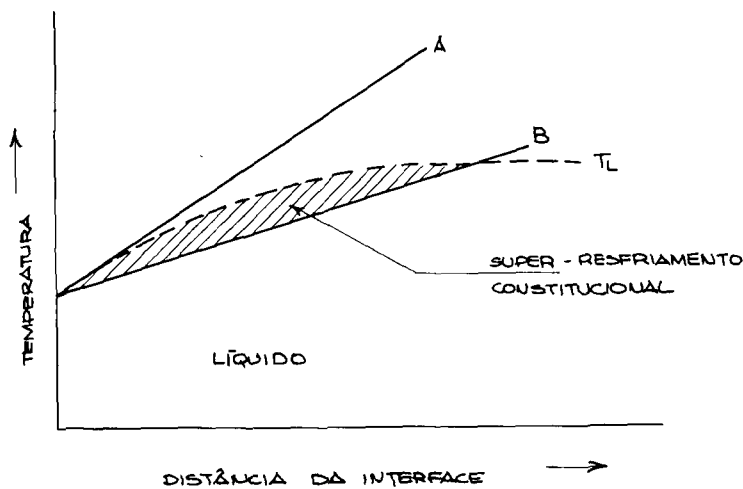
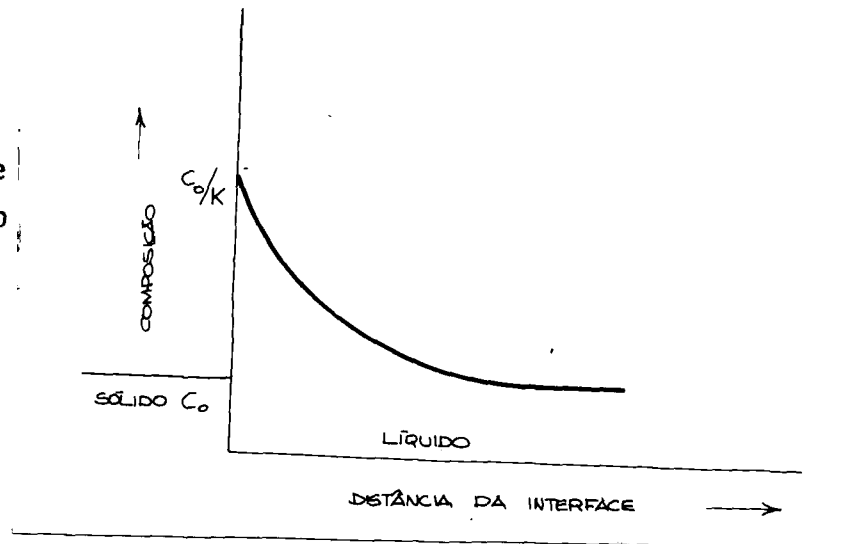


Fig. 2c -
Super-resfriamento
constitucional resul-
tante da distribuição
real de soluto.

Fig. 2d -

Transição da micro -
morfologia em função dos
parâmetros da equação 2:

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m_L}{D_L} \frac{(1-K)}{K} C_0$$

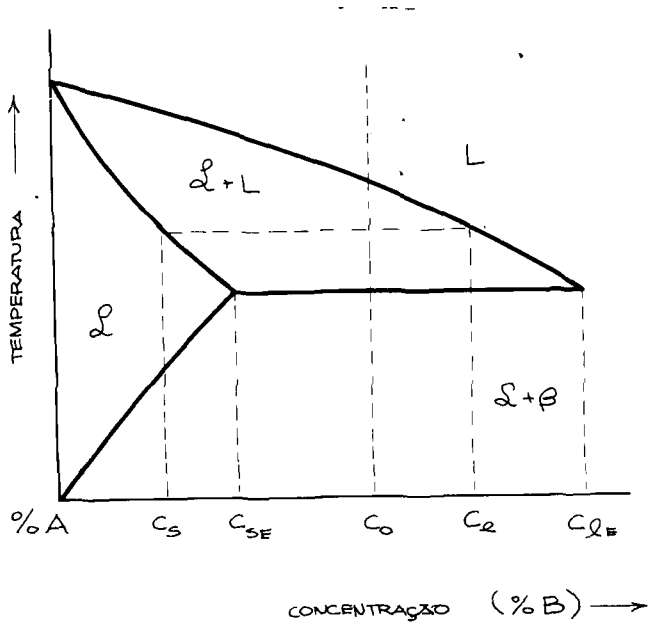
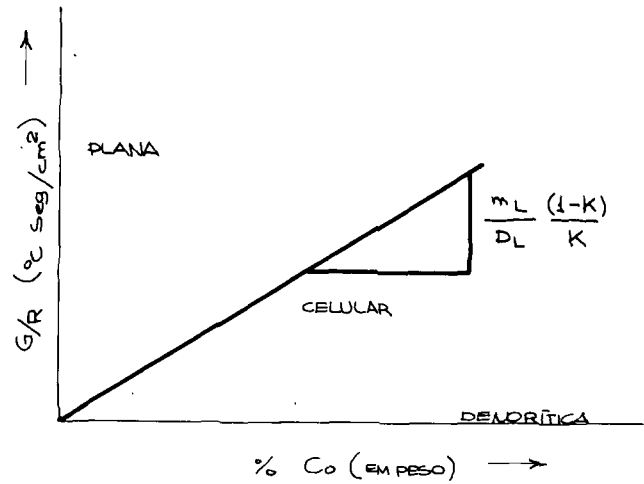


Fig. 3a -

Diagrama de equilíbrio de um sistema eutético binário, indicando a solidificação unidirecional de uma liga tipo solução sólida, com composição C_0 e K menor do que 1. Este diagrama está associado a um modelo de solidificação dendrítica, representado pelas figuras 3b, 3c, 3d e 3e.

efetiva de solidificação da liga, enquanto um aumento no coeficiente de difusão provocaria uma diminuição de soluto no líquido adiante da interface. Quando a concentração de soluto adiante da interface der origem a uma zona super-resfriada com grande super-resfriamento constitucional a micromorfologia da interface será dendrítica. Este tipo de micromorfologia é comum nos casos práticos de solidificação de lingotes e responsável por tipos severos de segregação.

De modo semelhante as ligas monofásicas, as duas fases de uma liga binária eutética podem solidificar com uma interface de crescimento plana, entre os limites de solubilidade das fases sólidas conjugadas. O volume de cada fase ajusta-se para conservar o soluto enquanto a composição de cada fase permanece constante. Mollard e Flemings ⁽⁷²⁾ estabeleceram um critério para a estabilidade de uma interface plana de crescimento eutético, dado pela equação:

$$\frac{G}{R} > \frac{m_L (C_E - C_0)}{D_L} \quad (3)$$

onde C_E é a composição eutética. Novamente, uma interface plana é estabilizada por altos gradientes térmicos e baixa velocidade de crescimento. O crescimento de uma interface plana é mais fácil na composição eutética e torna-se mais difícil quando a composição desvia-se da eutética.

ANÁLISE DA REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO NA SOLIDIFICAÇÃO DENDRÍTICA

A hipótese fundamental é que o transporte de átomos a través da interface é controlada unicamente por um mecanismo de difusão. Isto não ocorre na realidade porque sempre existe uma

certa mistura de soluto no líquido por convecção. A distribuição final da concentração de soluto vai depender das condições de mistura.

Desde que na prática a solidificação de lingotes se processa normalmente com uma interface de crescimento dendrítica, analisar-se-á um modelo que dê a distribuição da concentração de soluto para este tipo de micromorfologia.

Na solidificação dendrítica a interface de crescimento é altamente irregular e a solidificação da liga ocorre numa faixa de temperaturas. Geralmente esta faixa vai de uma temperatura muito próxima da temperatura "liquidus" de equilíbrio até a efetiva temperatura "solidus", que é a última temperatura da solidificação. A região dentro deste intervalo de temperaturas, onde se tem sólido e líquido, é chamada de zona de "mushy" (30). O comprimento desta zona é normalmente muito maior do que o espaçamento entre dois braços de dendrita. Durante o crescimento das dendritas pode ocorrer que "bolsas" de líquido fiquem aprisionadas e isoladas, do resto do líquido, entre os braços de dendritas (85). Considerações cinéticas de solidificação podem ser feitas para estas "bolsas" de líquido e os resultados generalizados para toda a estrutura do lingote (12).

Os detalhes de um modelo simplificado de crescimento dendrítico é ilustrado na figura 3. O modelo apresentado na figura 3 corresponde a redistribuição de soluto admitindo-se a solidificação unidirecional de uma liga tipo solução sólida, com composição C_0 e K menor do que 1 num sistema eutético binário, conforme ilustrado na figura 3a. A extração de calor se verifica na direção negativa de x e a temperatura aumenta na direção positiva de x (Fig. 3b). As pontas das dendritas avançam na direção positiva de x . As pontas das dendritas estão a uma distância, x_t ,

portanto aproximadamente na isoterma "liquidus". As raízes das dendritas estão na isoterma eutética (se há substancial difusão na fase sólida durante a solidificação, as raízes das dendritas podem estar a uma temperatura mais alta do que a temperatura eutética, mas abaixo da temperatura "solidus" de equilíbrio). É assumido, também, que o líquido na zona de "mushy" está na composição "liquidus" de equilíbrio para uma dada temperatura local. A composição do líquido na zona de "mushy" precisa aumentar de C_0 , nas pontas das dendritas, para C_{LE} na raiz das dendritas, como ilustrado na figura 3c.

A região sólida, sólido mais líquido, e líquido, são mostradas esquematicamente no modelo linearizado da figura 3d, para uma interface de crescimento dendrítica. Nesta figura é mostrado um elemento de volume dendrítico no interior do líquido da zona de "mushy". Um elemento de volume dendrítico característico é mostrado na figura 3e. O espaçamento entre as dendritas é tomado como $2L$. O elemento tem espessura diferencial na direção x e comprimento L na direção perpendicular ao crescimento dendrítico. O elemento de volume origina-se no centro de uma dendrita e termina no ponto médio entre duas dendritas. No exato momento em que as pontas das dendritas alcançam o elemento de volume a interface sólido/líquido dentro do elemento de volume esta em $Y = 0$. A interface sólido/líquido avança na direção Y até que as raízes das dendritas alcancem o elemento de volume. Neste momento a interface sólida avançou para $Y = L$.

Neste modelo é admitido que a difusão através da zona de "mushy" é desprezível e o crescimento de soluto adiante das pontas das dendritas pode ser ignorado na maioria dos cálculos. Contudo, considerando a escala de um elemento de volume, a difusão torna-se importante por causa das pequenas distâncias envol-

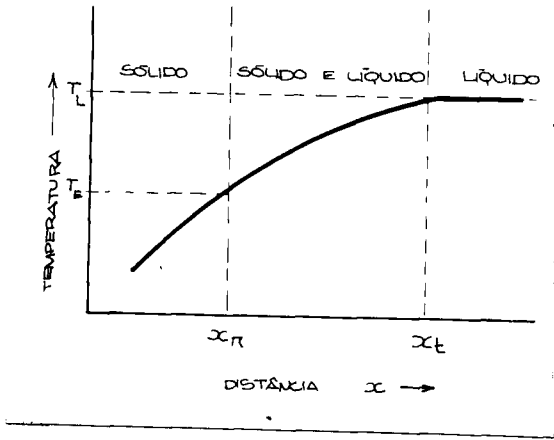


Fig. 3b -
Distribuição de temperaturas nas três zonas de solidificação.

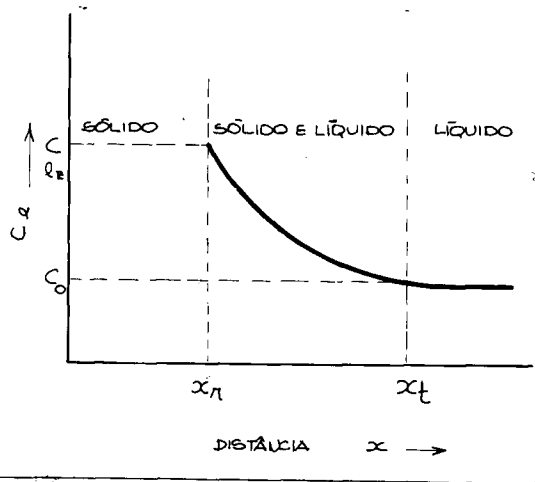


Fig. 3c -
Distribuição de concentrações de soluto nas três zonas de solidificação.

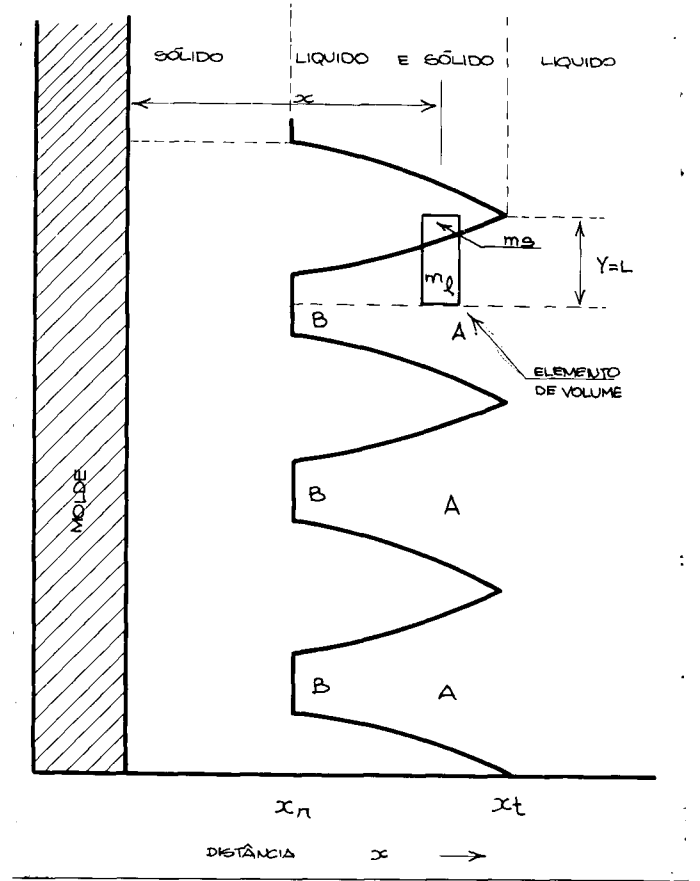


Fig. 3d -
Modelo linearizado da interface de crescimento dendrítica.

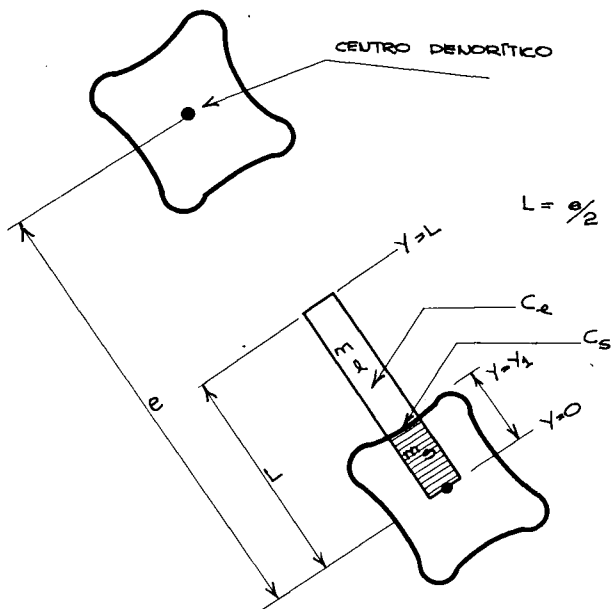


Fig. 3e -
Elemento de volume dendrítico característico.

m_s = massa de sólido por unidade de comprimento.

m_l = massa de líquido por unidade de comprimento.

C_s = concentração de soluto em equilíbrio no sólido (apenas na interface).

C_l = concentração de soluto em equilíbrio no líquido.

vidas (119).

O perfil de concentração de soluto após a solidificação do elemento é dado pela equação (82):

$$C_s(Y) = K_E C_0 \left(1 - \frac{Y}{L}\right)^{K_E - 1} \quad (4)$$

onde K_E é dado pela equação 1.

A forma final de $C_s(Y)$ vai depender das condições de mistura de soluto no líquido, o que pode se verificar sob três hipóteses:

Hipótese de Pfann (79): Mistura total de soluto no líquido, devido a fortes movimentos de convecção. Nestas condições $\delta \rightarrow 0$, resultando:

$$C_s(Y) = K_0 C_0 \left(1 - \frac{Y}{L}\right)^{K_0 - 1} \quad (5)$$

Hipótese de Tiller (106): Mistura de soluto no líquido somente por difusão, não havendo movimento de convecção no líquido. Nestas condições haverá um estágio $K_E = 1$, ou seja,

$$C_s(Y) = C_0 \quad (6)$$

Precedido por um estágio transitório descrito pela equação:

$$C_s(Y) = C_0 \left(1 - K_0\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{K_0 RY}{D}\right)\right) + K_0 \quad (7)$$

Hipótese de Burton (13): Mistura parcial por difusão e convecção de soluto no líquido. Nestas condições δ terá um valor finito, resultando $K_0 < K_E < 1$, sendo $C_s(Y)$ calculado pelas equações 1 e 4.

Na figura 4 aparecem os perfis finais de concentração

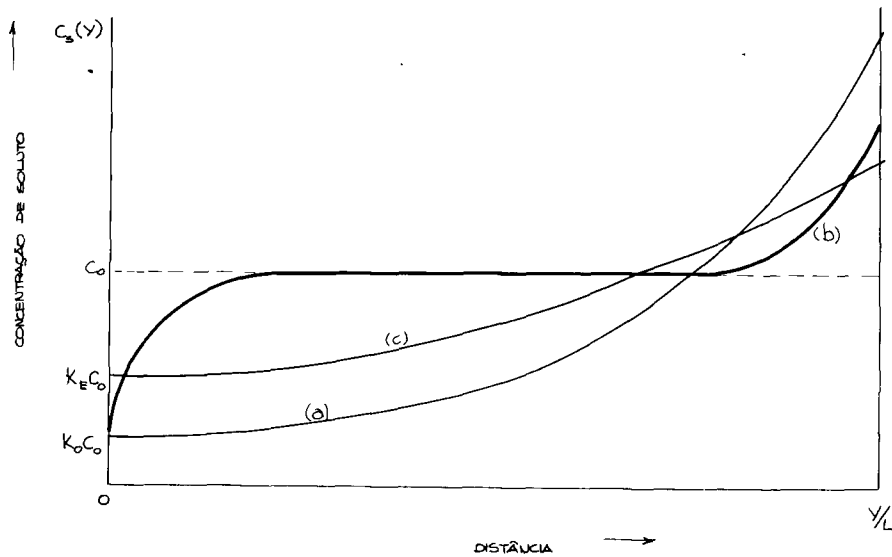


Fig. 4 -

Possibilidade de distribuição da concentração de soluto (Perfil da Microsegregação) após a solidificação do elemento dendrítico para três diferentes condições de mistura no líquido:

- (a) Mistura completa no líquido, $K_E = K_0$ (Pfann).
- (b) Mistura somente por difusão, $K_E = 1$ (Tiller).
- (c) Mistura parcial no líquido, $K_0 < K_E < 1$ (Burton).

de soluto no elemento solidificado, segundo as três hipóteses acima.

Este modelo é muito útil para entendermos os fenômenos que levam a microsegregação e a macrosegregação de lingotes solidificados com interface de crescimento dendrítica (12,82,119).

CRESCIMENTO

Foi visto anteriormente que a consequência do enriquecimento de soluto adiante da interface sólido/líquido é provocar uma variação inversamente proporcional no valor da temperatura "liquidus". Quando o gradiente de temperatura no líquido assume valores abaixo de um valor crítico a interface gradualmente se desenvolve numa estrutura dendrítica, comum na maioria das ligas solidificadas. Acompanha o desenvolvimento desta estrutura um intenso movimento de soluto, lateralmente as dendritas, produzindo regiões com concentração não uniforme de soluto. Nas regiões altamente segregadas pode ocorrer a precipitação de fases não previstas pelo diagrama de equilíbrio. A heterogeneidade é, portanto, uma característica inerente do crescimento dendrítico (18).

As dendritas podem crescer com uma estrutura altamente complexa. Os braços primários das dendritas crescem independentemente um do outro, paralelamente a direção do fluxo de calor. Perturbações nos braços primários desenvolverão quatro ramos secundários cristalograficamente idênticos que provocam uma torção nos braços primários (18). Dependendo da orientação cristalográfica preferencial, os ramos secundários formarão um determinado ângulo com os braços primários. Dos ramos secundários sairão os ramos terciários e assim sucessivamente. Quando o tempo de solidificação é aumentado, isto é, a velocidade de solidificação é di-

minuída, as dendritas tornam-se mais complexas, o grau de ramificação aumenta e o espaçamento entre os braços de dendrita aumenta. Geralmente o espaçamento dendrítico diminui para uma ligatipo solução sólida terminal quando o conteúdo da liga aumenta⁽¹²⁾. Contudo, para uma dada liga, o parâmetro mais importante na determinação do espaçamento dendrítico é o tempo de solidificação local.

A micromorfologia da interface de avanço é que governa o modo de segregação⁽¹⁸⁾. A rejeição de soluto numa interface com morfologia dendrítica não ocorre uniformemente por causa do pequeno raio das pontas das dendritas. Este raio está numa faixa de 0,1 a 5 μ conseqüentemente a concentração do sólido, próximo a ponta da dendrita, é baixa e aproximadamente igual a concentração do líquido⁽¹⁰⁹⁾. Entretanto longe das pontas ocorre a rejeição de soluto formando a camada limite. Na realidade, o perfil de microsegregação final num sólido que solidificou dendriticamente é muito complexo por causa dos seguintes fatores⁽¹⁸⁾: a segregação entre os braços primários é diferente daquela entre os ramos secundários ou terciários; há diferenças de segregação num mesmo braço de dendrita devido ao alargamento gradual da estrutura a medida que a temperatura decresce (conduzindo a um gradual aumento na concentração de soluto do centro para as bordas); a torção sofrida pelo braço primário devido ao crescimento de ramos secundários pode causar segregação intradendrítica; e podem haver locais entre os braços com diferentes concentrações devido a interação entre os braços e suas ramificações.

NUCLEAÇÃO

Num sistema real a nucleação ocorre heterogeneamente - numa temperatura próxima da temperatura de solidificação sobre -

um substrato presente no líquido. As reações de nucleação geralmente ocorrem em três regiões do sistema de solidificação (18) : Na parede do molde, formando uma camada delgada de grãos; no líquido, longe da interface, formando grandes grãos equiaxiais pelo decréscimo da temperatura do líquido para a temperatura "liquidus"; e nos interstícios dendríticos e de contorno de grão, quando o líquido enriquecido ultrapassa o limite de solubilidade local ocasionando a precipitação de fases secundárias numa escala de microns.

No interior do líquido, dendritas podem nuclear e crescer a partir de fragmentos de sólidos. Stewart (97) sugere que, durante a solidificação, os grãos equiaxiais podem nuclear no centro do lingote a partir de fragmentos de dendritas arrancados da interface sólido/líquido por intensos gradientes térmicos no líquido. Winegard e Chalmers (118) consideram que os grãos equiaxiais são nucleados heterogeneamente, quando a região central do fundido torna-se super-resfriada constitucionalmente. Jackson (56) sugere que os cristais equiaxiais surgem da refusão parcial de dendritas provocada por flutuações de temperatura devido a convecção no fundido durante o crescimento da zona colunar. Chalmers (17) propõe que os grãos equiaxiais são formados a partir de cristalitos, originados na parede do molde durante o vazamento, que sobreviveram ao super-aquecimento e deslocaram-se para o centro do lingote. Southin (92) propõe, que além das três regiões do sistema de solidificação, uma quarta região dendrítica é formada no topo do lingote, provocada pelo resfriamento. Ele admite que a queda de partículas de dendritas desta camada origina os grãos equiaxiais. Spittle (94) sugere que os cristalitos que sobrevivem ao super-aquecimento inicial, adiante da interface, formam nos últimos estágios da solidificação a zona equiaxial.

Numa fundição normal, os mecanismos propostos por Chalmers (118) ou Southin (92) foram considerados por Morando (74) como os mecanismos principais na formação dos grãos equiaxiais - na solidificação com convecção natural.

Vê-se, portanto, que os mecanismos propostos para a nucleação dos grãos equiaxiais são consideravelmente diferentes.

FLUXO DE CALOR NA SOLIDIFICAÇÃO

Quando um metal fundido é superaquecido e vazado num molde, há um decréscimo gradual da temperatura, a medida que o calor latente e de superaquecimento é retirado do sistema. Este tipo de solidificação é chamado de solidificação natural (18). O controle do processo de solidificação irá determinar a qualidade metalúrgica (12). A cinética da transformação líquido/sólido irá determinar a morfologia e a distribuição da segregação, e dependerá das resistências térmicas as quais determinam a velocidade média do fluxo de calor na solidificação. O sistema metal/molde formado pela lingoteira e pela liga solidificada, apresenta três resistências térmicas (83): A resistência térmica do metal que solidifica, a resistência térmica do molde e a resistência térmica da interface metal/molde.

A solidificação natural pode ser unidirecional ou convencional. Na solidificação unidirecional a extração de calor é axialmente em uma direção. Na solidificação convencional a extração de calor é efetuada tanto radial como axialmente. A extração de calor em uma única direção permite que grande parte da solidificação do líquido ocorra em gradientes positivos. Na solidificação convencional, as diferenças de temperaturas entre metal/molde provocam forte convecção térmica natural reduzindo rapidamente o superaquecimento do fundido (18). Na solidificação con

vencional as interações entre as dendritas crescendo tanto horizontal como verticalmente podem alterar a distribuição de soluto na zona colunar do lingote.

A macroestrutura verificada na solidificação de um lingote apresenta três zonas distintas (83): zona "chill" (ou coquilhada), zona colunar e zona equiaxial central, conforme mostradas na figura 5. A existência dessas zonas indica que as condições térmicas verificadas no líquido e no sólido tem grande influência sobre a morfologia e distribuição da segregação. A zona "chill", a primeira a formar a macroestrutura, será notavelmente influenciada pelo valor do coeficiente h_i (coeficiente de transmissão de calor resultante do contato térmico entre metal e lingoteira), porque no início da solidificação as resistências térmicas da lingoteira e do metal vazado são praticamente inoperantes (83). A diminuição do coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde provoca um aumento do tamanho de grão da estrutura do lingote. Doherty (27) verificou na solidificação dendrítica de ligas cobre-níquel a influência do aumento da taxa de extração de calor local e aumento da velocidade de crescimento dendrítico sobre o perfil da microsegregação na zona colunar e equiaxial. Ele mostrou que o super-resfriamento dado em função desses parâmetros foi o mecanismo principal sobre os diferentes tipos de microsegregação observados. É interessante notar que o aumento do super-resfriamento reduz o raio de curvatura nas pontas das dendritas (107) e portanto altera o modelo de segregação.

O tamanho dos grãos equiaxiais pode aumentar pelo superaquecimento do lingote. O superaquecimento provoca um alongamento da zona colunar em lingotes de pequeno tamanho ($\sim 50 \text{ cm}^3$). As teorias de nucleação podem possivelmente fornecer uma explicação para este fenômeno (74).

Os grãos na região equiaxial central crescem a uma tem

peratura ligeiramente mais alta (1 a 2^oC) do que os grãos da região colunar (18). Os gradientes de temperatura no sólido da região colunar são normalmente positivos enquanto que nos grãos equiaxiais são mais baixos e se aproximam de zero. O crescimento também é afetado pelo gradiente no líquido, o qual é alto e positivo logo após o vazamento para depois decrescer e permanecer em zero na maior parte da solidificação.

A origem da zona de transição colunar-equiaxial, zona C.E.T, tem sido analisada em vários trabalhos, e sua importância sobre a distribuição de soluto tem sido verificada em alguns trabalhos (38,78,92,97). Morando (74) pesquisou os vários mecanismos propostos para a origem dos grãos equiaxiais e da zona C.E.T em ligas alumínio-cobre, solidificadas em lingotes com diferentes tamanho. Sob condições normais lingotes com mais de 50 cm³ sofrem alterações na estrutura durante a solidificação devido a precipitação de cristais. Na solidificação convencional, sob condições de convecção natural e superaquecimento, a origem da maioria dos grãos equiaxiais é atribuída aos mecanismos proposto por Chalmers (17) e Southin (92). Morando admite a supressão da zona equiaxial em altos superaquecimentos através do uso de campos magnéticos e aquecimento do topo do lingote. Ele verificou que abaixo de um determinado superaquecimento crítico, os lingotes produzidos sob ação de um campo magnético apresentavam uma estrutura praticamente equiaxial. Sem aquecimento no topo e alto superaquecimento os lingotes sempre apresentavam grãos equiaxiais, enquanto nos lingotes com aquecimento no topo as estruturas eram completamente colunares. Sob condições normais ele admite que mecanismos tais como super-resfriamento ou refusão de dendritas, não parecem atuar na formação da zona central equiaxial.

Stewart (97) verificou em lingotes oscilados, condições

favoráveis para refusão ou separação de fragmento de dendritas da interface sólido/líquido as quais seriam carregadas para o centro do lingote provocando o aparecimento antecipado da zona C.E.T. Entretanto, isto só ocorreria em baixos gradientes térmicos no líquido.

A análise da formação da estrutura em função das condições de solidificação é importante para o controle das heterogeneidades. Assim, a formação de uma estrutura de grãos equiaxiais é considerada mais homogênea e portanto com propriedades mecânicas melhores do que aquelas verificadas na estrutura colunar de um lingote equivalente (97). A formação da estrutura de transição equiaxial-colunar pode provocar, no entanto, uma zona altamente segregada no lingote. Ohmo (78) verificou que entre a zona colunar e equiaxial existe uma região altamente concentrada de soluto. A qualidade do lingote é principalmente governada pelo grau de segregação subsuperficial, desta região.

Se o objetivo é controlar e prever as propriedades mecânicas, é fundamental compreender o processo de formação da estrutura do lingote. Infelizmente, não há uma teoria geral que explique todas as estruturas observadas na solidificação de um lingote. Sabe-se que a zona "chill" resulta do super-resfriamento próximo às paredes do molde, a zona colunar resulta da interação entre a direção de crescimento cristalográfico preferencial com o fluxo de calor. As origens da zona equiaxial e C.E.T não são bem conhecidas. Qualquer mudança na convecção irá alterar a taxa de transferência de calor, e portanto afetaria o transporte de cristalitos no líquido e o grau de refusão das dendritas (94). Pode-se afirmar que as propriedades irão depender da relação entre os volumes das zonas colunar e equiaxial presentes na estrutura do lingote. Se a zona equiaxial é grande e composta de pequenos

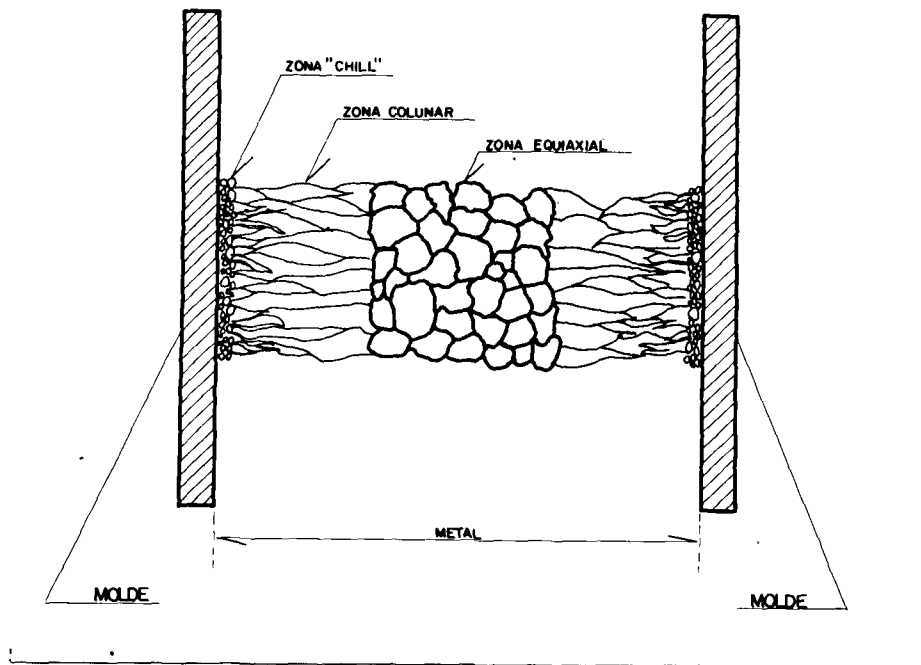
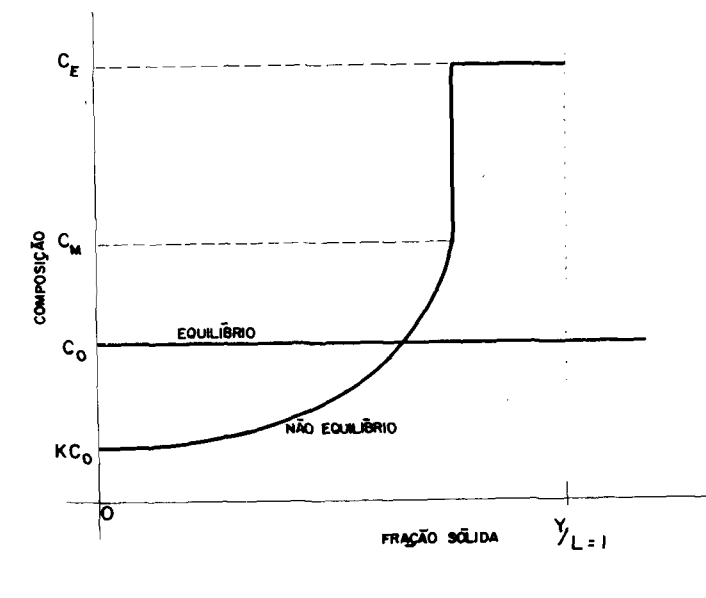


Fig. 5 -

As três zonas distintas verificadas na macroestrutura solidificada de um lingote.

Fig. 6 -

Condições extremas da distribuição de soluto após a solidificação do elemento de volume dendrítico.



cristais o material será isotrópico e portanto com melhores propriedades mecânicas. Contudo materiais com orientação colunar também são úteis, e portanto a eliminação de grãos equiaxiais pode ter interesse (20).

SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS COM COMPOSIÇÕES NÃO-EUTÉTICAS

As ligas que solidificam em composições diferentes da eutética apresentam algumas características importantes. Nas ligas que solidificam numa extensa faixa de temperaturas, a maior parte da solidificação geralmente ocorre em temperaturas próximas da "liquidus" e a medida que a solidificação avança diminui a velocidade de solidificação do líquido remanescente. Admitindo as possibilidades de distribuição de soluto na solidificação do elemento dendrítico (fig. 4), duas condições extremas podem ser consideradas acerca da difusão: (1) a difusão no sólido é perfeita, e portanto uma solidificação de equilíbrio é obtida; ou (2) não ocorre nenhuma difusão na fase sólida durante a solidificação, e portanto uma solidificação de não-equilíbrio normal é obtida, como ilustrado na figura 6. Na figura, C_m representa a concentração de soluto na interface sólida na temperatura eutética.

Se ocorrer alguma difusão no estado sólido, a segregação observada na curva de não-equilíbrio (2) iria diminuir. Quando C_0 for maior do que C_m , sempre ocorrerá a formação de algum eutético interdendrítico. Contudo, se C_0 for menor do que C_m (caso mostrado na figura 6, a formação de eutético dependerá do grau de difusão no estado sólido, entre outros fatores. Entretanto, existe um grau mínimo de difusão no estado sólido, para o caso de $C_0 < C_m$, em que sempre se formará o eutético interdendrítico (fig. 6). A análise dessas curvas limites nos permite fazer as seguintes considerações (12): a difusão no estado sólido tem

pouco efeito sobre a forma das duas curvas limites; e a curva de não-equilíbrio termina a solidificação na temperatura eutética, formando uma mistura eutética de fases. A solidificação desta mistura ocorre após uma longa faixa de temperaturas onde se verifica muito pouca solidificação. Portanto, o líquido residual pode solidificar-se, talvez na forma de um filme, sobre um material sólido onde já tenha ocorrido considerável contração na fase sólida. Este fenômeno é responsável pelas seguintes características do processo de solidificação: formação de trincas de contração e porosidades⁽¹⁰⁴⁾; dificuldades de alimentação devido a contração deste líquido residual; aparecimento de regiões com estrutura eutética; e alterações na distribuição final de soluto devido a contração na fase sólida (53).

Verifica-se experimentalmente que, abaixo da temperatura eutética, é possível obter-se estrutura totalmente eutética em composições diferentes da eutética. Existe um intervalo de composições e temperaturas onde se dá a formação de microestrutura totalmente eutética. Esta região, no interior da qual há crescimento de eutético, é denominada região de crescimento conjunto (coupled zone) (2,15). O tipo de região de crescimento conjunto, observado quando as linhas "liquidus" tem inclinação bastante diferentes em relação a isoterma eutética, é ilustrado na figura 7 (2). Este tipo não inclui a composição eutética a não ser na temperatura eutética (2).

A explicação para a existência desta região é dada em termos cinéticos, relativos às velocidades de crescimento conjunto das duas fases e das mesmas individualmente. No interior dessa região o crescimento conjunto se dá com maior velocidade do que o das fases separadamente.

É interessante observar que não há uma relação direta ,

entre o conceito de região de crescimento conjunto e o critério para a estabilidade de uma interface plana de crescimento eutético, apresentado anteriormente na equação 3. No primeiro tem-se transformação isotérmica com gradiente térmico nulo e no segundo existe um gradiente de temperatura, considerando-se super-resfriamento constitucional (2).

O tipo de região de crescimento, ilustrado na figura 7, tem sido verificado nos sistemas eutéticos onde há fases intermetálicas e também onde os pontos de fusão das fases componentes são bastante diferentes (15).

Para o estudo de segregação este conceito é importante porque pode explicar a origem de fases típicas de ligas hipoeutéticas nas primeiras regiões a solidificar de determinadas ligas com composições hipereutéticas (2).

TIPOS DE MICROSEGREGAÇÃO

DENDRÍTICA

Este tipo de microsegregação surge de uma corrente lateral de átomos de soluto na interface sólido/líquido numa distância de várias centenas de microns (18). Para solutos que abaxam a temperatura de solidificação do solvente, a corrente lateral de soluto rejeitado afasta-se das pontas das dendritas durante o crescimento, provocando um aumento na concentração do líquido nos espaços interdendríticos e reduzindo a concentração no centro das dendritas. A microsegregação dendrítica é característica das condições de solidificação de não-equilíbrio, sendo comum na solidificação de lingotes, na prática (82).

As figuras 3 e 4 mostram a formação da microsegregação considerando a redistribuição de soluto no crescimento dendrítico

Fig. 7 -

Região de crescimento conjunto para um sistema eutético binário, onde as fases componentes tem pontos de fusão bastante diferentes (2).

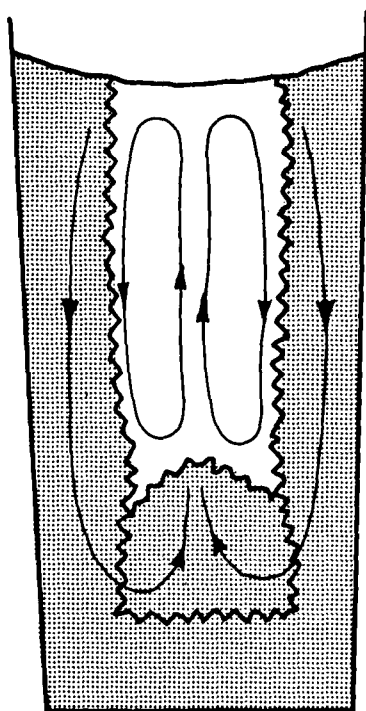
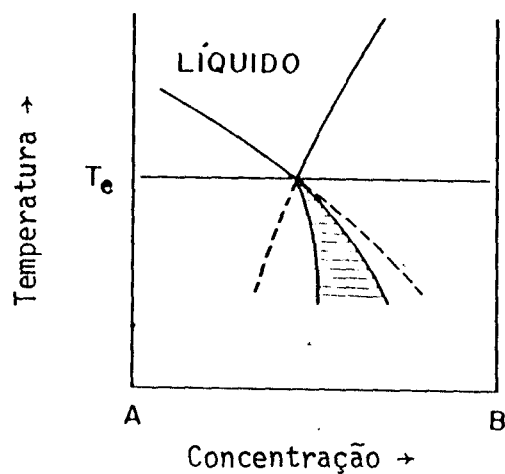


Fig. 8 -

Correntes de convecção térmica e constitucional para uma liga onde a densidade do líquido, em contato com o sólido, sofre apreciável redução com o decréscimo da temperatura (68).

co. É importante observar que este tipo de segregação ocorre porque o líquido é efetivamente aprisionado nos primeiros estágios do desenvolvimento da estrutura, e a difusão nestes locais é suficiente para que a composição do líquido seja uniforme. Segundo Chalmers (16), quando ocorre este tipo de segregação não deve haver macrosegregação, por corrente de líquido interdendrítica. No entanto, pode ocorrer movimento de líquido à frente das pontas das dendritas. Stewart (97) considera raro o caso em que microsegregação não está presente na macrosegregação. Ele não considerou a macrosegregação provocada pelo movimento de líquido à frente das pontas das dendritas, e sim aquela causada por movimento de líquido dentro da região interdendrítica. Cole (18) sugere que as correntes macroscópicas devem alterar o perfil de microsegregação pela transferência de soluto das bordas para o centro do lingote e de cima para baixo por ação da gravidade ou convecção. Estas correntes macroscópicas poderiam aumentar ou diminuir a microsegregação.

Quando a quantidade de soluto e a velocidade de solidificação são baixas, com gradientes de temperaturas altos, a interface se desenvolve com micromorfologia celular. Nos espaços intercelulares aparecem nódulos de segregação ricos em soluto, caracterizando a microsegregação intercelular (81). Com alta concentração de soluto a micromorfologia passaria a dendrítica.

A medida da segregação dendrítica é dada pela relação entre a concentração máxima, C_{max} , nos espaços interdendríticos e a concentração mínima, C_{min} , no centro das dendritas para um coeficiente de distribuição menor do que 1. Este parâmetro é denominado índice de microsegregação (I_s) (81). Estes índices não são determinados com exatidão na prática pelos mesmos motivos que tornam difícil determinar a intensidade da segregação (18).

É interessante observar como estes índices variam ao longo da estrutura do lingote, pois os índices de microsegregação dendrítica podem atingir valores elevados e críticos. Verificações experimentais demonstram que estes índices apresentam pouca ou mesmo nenhuma variação dentro de cada zona da macroestrutura do lingote, sendo geralmente maiores na zona equiaxial que na colunar.

Na solidificação natural de lingotes, sobretudo naqueles de grandes dimensões, tem sido verificado um decréscimo de ductilidade e perda de resistência do material a medida que se afasta da parede do molde (18). Este fenômeno de mudança de propriedades tem sido denominado de efeito de massa (18). A importância desse fenômeno é indiscutível, a origem, entretanto, é ainda desconhecida. Sabe-se que na zona colunar o espaçamento entre os braços de dendrita aumenta, a medida que a interface sólido / líquido se afasta da parede do molde durante a solidificação (57). O decréscimo de ductilidade está associado ao aumento do espaçamento interdendrítico. Entretanto deve-se considerar que um aumento do espaçamento interdendrítico está associado a uma diminuição da velocidade de crescimento e um aumento da segregação. Cole (18) considera que a microsegregação é a variável dominante que afeta o decréscimo de propriedades, especialmente quando conduz a precipitação de segundas fases provocadas pelo acréscimo de soluto. Portanto, a variação da microsegregação e porosidades a medida que a interface se afasta da parede do molde poderia aumentar as tensões dentro do lingote. Mesmo que o índice de segregação se mantenha praticamente constante com a diminuição da velocidade de extração de calor, em função do aumento da resistência térmica do metal que solidifica, o aumento das distâncias de difusão interdendríticas diminuiriam a eficiência dos tratamentos térmicos de homogeneização (81).

Uma importante consequência da microsegregação é o aprecimento de estruturas em bandas ou fibradas que ocorre em lingotes com morfologia dendrítica bem desenvolvida após trabalho a quente ou recozida após trabalho a frio. A estrutura dos lingotes toma a forma de "bandas" quando a área do soluto interdendrítico segregado é reduzida de maneira a alinhar-se em longas regiões contendo concentrações semelhantes de material interdendrítico - ou dendrítico (18). Um caso típico é o dos aços de baixa liga que apresentam estruturas em bandas resultantes do trabalho mecânico a quente (82).

DE CONTORNO DE GRÃO

Quando dois grãos crescem um em direção ao outro ou simplesmente se aproximam, a camada rica de soluto na interface de cada grão aumenta a concentração do último líquido a solidificar (18). A intensidade da segregação na região de contorno de grão depende da morfologia da interface, da natureza da camada rica em soluto sobre a interface e portanto das variáveis de crescimento: velocidade, gradiente e concentração. Este tipo de microsegregação será mais acentuado quanto menos dendrítica for a micromorfologia de crescimento do grão. Portanto as variáveis de crescimento que levam ao crescimento menos dendrítico irão promover a segregação de contorno de grão. Uma menor velocidade de crescimento além de promover uma micromorfologia menos dendrítica, permite maior tempo de difusão do soluto para fora da interface e portanto há um aumento na quantidade de soluto segregado na última camada de líquido que solidifica.

Uma relação nítida, entre segregação dendrítica e de contorno de grão, na junção de dois ou mais braços de dendrita é difícil de se estabelecer (18). As variáveis importantes que de

vem ser consideradas são o tipo e a quantidade de soluto, além das características macroestruturais de crescimento. Desde que as condições de crescimento na zona colunar e equiaxial são diferentes, a característica macroestrutural é bastante importante. No caso da zona colunar dos lingotes (crescimento cooperativo ou progressivo), sua incidência é pouco notável. Entretanto na zona equiaxial (crescimento independente ou extensivo) a segregação de contorno de grão pode ser bastante significativa (81,82). Isto decorre do fato que na região equiaxial os grãos geralmente crescem com menos velocidade e numa temperatura levemente mais alta do que os grãos colunares.

Assim como na segregação dendrítica, as correntes macroscópicas podem influir na segregação de contorno de grão (18).

CONTROLE

Em princípio, desde que as distâncias em que ocorre a microsegregação são da ordem daquelas entre os braços de dendritas, é possível a eliminação parcial pelo menos, dos gradientes de composição química em tempos de tratamento (homogeneização) economicamente viáveis (81). Contudo, a experiência mostra que em lingotes de grandes dimensões a homogeneização é impossível (18), ou pelo menos ineficiente ou antieconômica (81).

A microsegregação dendrítica é o tipo característico da segregação de não-equilíbrio. Portanto, a eliminação deste tipo de segregação é muito visada nos tratamentos de homogeneização.

O fator determinante da eficiência deste tratamento é o espaçamento interdendrítico. Assim, quanto menor o espaçamento entre os braços de dendrita, mais fácil será a homogeneização por um tratamento térmico (12). A microsegregação entre os braços de dendrita de níquel em aços de baixa liga, com um espaça-

mento dendrítico de $50\mu\text{m}$, um tratamento a 900°C (1h) já começa a mostrar certa eficiência, a qual é máxima em tratamentos a $1300 - 1400^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, um espaçamento dendrítico de $400\mu\text{m}$ não permite senão uma pequena eficiência a temperaturas extremamente elevadas, da ordem de 1400°C (81).

A medida que aumenta a concentração da liga ocorre uma diminuição no espaçamento dendrítico e um aumento na complexidade das dendritas. Contudo, o espaçamento dendrítico, para uma determinada liga, é dado principalmente em função do tempo de solidificação local. O espaçamento é geralmente proporcional ao tempo local de solidificação elevado a uma potência entre 0,3 e 0,5 (12). Portanto, a quantidade de segregação que permanece após o resfriamento será função da velocidade de resfriamento na zona de solidificação e da velocidade de resfriamento abaixo da linha "solidus" em direção as temperaturas em que a difusão não é mais importante.

Verifica-se experimentalmente que é mais fácil obter uma estrutura homogênea quanto mais refinados os grãos e quanto mais rápida for a solidificação. Conforme foi visto anteriormente, as diferentes técnicas de solidificação alteram a estrutura dos lingotes e conseqüentemente a segregação. Em geral os mecanismos vistos, que afetam a existência das zonas: "chill", columnar, equiaxial central e C.E.T tem grande importância no controle da microsegregação.

A estrutura dos lingotes pode ser facilmente alterada - por adições químicas (18). Adições de certos solutos podem mudar a distribuição de precipitados de segunda fase, promover o refinamento do tamanho de grão e alterar a morfologia. Uma conseqüência da adição seria a obtenção de lingotes com boa qualidade metalúrgica.

gica. Thurber e Beaver (101,103) conseguiram uma melhoria nas propriedades mecânicas de lingotes de liga alumínio-urânio através da mudança da estrutura colunar para equiaxial provocada pela adição de pequena quantidade de silício. Os resultados foram benéficos na eliminação de defeitos como trincas de contração e redução das porosidades. Eles não verificaram, no entanto, alterações significativas na segregação através da adição de silício (105).

Um dos maiores problemas de qualquer adição é que ela pode ter um efeito inverso, isto é, favorecer o aumento da microsegregação (18).

MACROSEGREGAÇÃO

ORIGEM E OS MECANISMOS RESPONSÁVEIS

Foi visto anteriormente, no item que descreve a redistribuição de soluto, que durante o crescimento dendrítico ocorre um mecanismo de microsegregação nas interfaces líquido-dendritas. Uma corrente lateral de átomos de soluto, em distâncias da ordem do espaçamento dendrítico, provocava a microsegregação dendrítica.

Verificações experimentais tem mostrado que unicamente através desses mecanismos nenhuma macrosegregação deve ocorrer porque na microsegregação a média entre os teores dos componentes da liga nas dendritas e no líquido interdendrítico enriquecido dá a composição da liga. Na macrosegregação, a composição da liga varia gradualmente ao longo do lingote. A extensão da macrosegregação poderia ser da ordem do tamanho do molde, o que contrasta com a microsegregação entre dendritas ou com a microsegregação localizada.

Atualmente a macrosegregação verificada em lingotes é atribuída a um movimento de líquido ou sólido dentro da zona de solidificação (16,30). Fases altamente segregadas estão presentes na zona sólido/líquido durante a solidificação. O deslocamento físico destas fases em distâncias macroscópicas provocaria a macrosegregação. O deslocamento desse material dentro do lingote poderia ser normal ou paralelo a direção de crescimento.

Vários processos independentes poderiam levar a macrosegregação. Entre estes, quatro mecanismos são facilmente identificados:

- (1) Mistura da camada de difusão adiante da interface no líquido (13).
- (2) Deposição (ou flutuação) de uma fase sólida ou líquida mais densa (ou menos densa) no líquido.
- (3) Corrente de líquido na zona de "mushy" provocada por mudanças de volume na solidificação (29,34,38,59,75,91,110).
- (4) Corrente de líquido na zona de "mushy" induzida por convecção térmica ou constitucional (34,68,70,99,100).

Modelos teóricos tem sido propostos supondo que outros mecanismos além desses quatro não interferem na macrosegregação observada em lingotes. Entretanto, em qualquer lingote a macrosegregação pode ser o resultado de qualquer um ou de todos os quatro mecanismos. Normalmente, sob determinadas condições de solidificação um determinado mecanismo é o mais importante ou dominante em relação aos demais, na formação da macrosegregação (47). Contudo, identificar os mecanismos mais importantes - num lingote completamente solidificado é muito difícil, não só pela combinação desses quatro mecanismos, mas também pela possibilidade de existir o envolvimento de outros mecanismos não con

siderados nos modelos teóricos. Estudos recentes tem indicado - que fatores como: contração na fase sólida (53); rejeição de soluto à frente das pontas das dendritas (26,48,53); presença de determinados tipos de gases no metal (35,76); múltipla confluência de correntes de líquido interdendrítico (54); e interações - entre dendritas crescendo tanto horizontal como verticalmente (95) poderiam ter, em determinadas condições, forte influência sobre a macrosegregação observada no lingote solidificado. A desconsideração de fatores como estes pelos modelos é uma das causas da discussão sobre a origem de determinadas formas de distribuição de soluto na macroestrutura solidificada de lingotes (53).

TIPOS DE MACROSEGREGAÇÃO

POR GRAVIDADE

Um modo de ocorrer corrente líquida ou sólida é através da deposição ou flutuação de fases precipitadas no início da solidificação. Se as fases primárias que nucleiam adiante da interface sólido/líquido são mais densas do que o líquido, elas se depositam. Se forem menos densas, como por exemplo bolhas, óxidos e fases ricas em carbono, elas poderão flutuar.

As fases separadas por ação da gravidade tem composição diferente da composição média do metal solidificado e portanto - as diferenças de composição dependerão da altura do lingote. Considerando este fator, o tempo de solidificação será uma variável importante sobre a deposição. Verifica-se experimentalmente que lingotes solidificados rapidamente não apresentam este tipo de macrosegregação. Portanto, somente ocorrerá este tipo de macrosegregação, em quantidades significativas, quando a nucleação e crescimento de novas fases estiverem sob ação da gravidade ou outro processo e que o tempo de solidificação seja suficiente para que ocorra deposição (18,30).

Diferenças de densidade podem provocar a deposição de fases líquidas ricas ou pobres de soluto por ação da gravidade. Durante a solidificação a ação da gravidade sobre a região mais densa provoca sua deposição no fundo da lingoteira, produzindo zonas longitudinais com diferentes concentrações de soluto (81).

Na maioria dos casos uma intensa microsegregação está associada com este tipo de macrosegregação.

NORMAL POR MISTURA DA CAMADA DE DIFUSÃO

Segregação normal é aquela que se verifica pela rejeição de soluto que existe normalmente adiante da interface sólido/líquido durante a solidificação progressiva (81). Este tipo de macrosegregação pode ser descrito pelo tratamento proposto por Burton, Prim e Slichter (13), quando o líquido adiante da interface sólido/líquido estiver completamente misturado. A macrosegregação ocorre quando a camada de difusão adiante da interface flui ou se mistura no líquido (47). Este mecanismo é importante quando o metal cresce com interface plana ou quase plana.

A importância do mecanismo de mistura no crescimento dendrítico é questionável por causa da pequena camada de difusão adiante da interface dendrítica.

É interessante observar que a mistura é um processo lento e portanto quantidades significantes de macrosegregação, somente ocorrerão quando longos tempos de solidificação forem permitidos.

Várias experiências de solidificação com interface sólido/líquido plana tem mostrado, excluindo os transientes inicial e final, que a macrosegregação só ocorrerá se houver convecção no líquido. A análise de Burton mostra o perfil de soluto em con

dições próximas do estado estacionário e permitiria supor que macrosegregação normal ocorreria se o perfil de soluto fosse suficientemente largo para transportar soluto através da camada limite de espessura δ , por convecção no líquido. Para o crescimento com interface sólido/líquido plana, esta condição é válida. Verhoeven ⁽¹⁰⁹⁾ mostrou experimentalmente em ligas de estanho - que para o caso de crescimento dendrítico em condições próximas do estado estacionário, muito pouca macrosegregação deve ser esperada, mesmo na presença de severa convecção do líquido. Ele atribuiu este fato ao diminuto perfil de soluto adiante das pontas das dendritas por causa da difusão lateral de soluto.

NORMAL E INVERSA POR CONTRAÇÃO

Segregação normal ou negativa ocorre quando o soluto rejeitado durante a solidificação está presente em maiores concentrações nas últimas regiões a solidificar. Segregação positiva - ocorre quando o soluto move-se em direção oposta, isto é, apresenta maiores concentrações nos primeiros estágios da solidificação ⁽¹⁶⁾. A segregação positiva é chamada de "segregação inversa". Este termo, segundo Youdelis ⁽¹¹⁹⁾, não é muito apropriado por que segregação normal ou negativa ocorre nas ligas que se expandem (por exemplo ligas ricas em bismuto) enquanto que a segregação positiva ocorre na maioria das ligas sujeitas a contração durante a solidificação. Em ambos os casos a mudança de volume na solidificação é o mecanismo comum.

A maioria dos trabalhos sobre macrosegregação versam sobre segregação positiva. Os primeiros trabalhos procuravam descrever a segregação positiva de maneira errada, isto é, que a concentração de soluto no lingote deveria aumentar da superfície para o centro ⁽¹¹⁹⁾.

O primeiro modelo a prever a segregação inversa, considerando o refluxo de líquido através de um elemento de volume devido a contração na mudança de estado, foi proposto por Scheil (91). Este modelo previa a segregação na face refrigerada de lingotes. O modelo de Scheil foi mais tarde extendido por Kirkaldy e Youdelis (59), e por Flemings e Nereo (33), para prever a segregação em todo o lingote solidificado. O modelo proposto por Flemings e Nereo considerava a corrente líquida em três dimensões para uma liga binária alumínio-cobre. O modelo era baseado na equação de Pfann (79) e admitia um coeficiente de distribuição constante.

O modelo matemático proposto por Youdelis (59) também assume que o coeficiente de distribuição, k , pode ser considerado constante num pequeno intervalo de temperatura e que a distribuição de soluto obedece a equação de Pfann.

Youdelis (119) admite no seu modelo completo zoneamento do sólido formado no elemento dendrítico e que o líquido adiante da interface é homogêneo. Estas suposições apoiam-se no fato de que a difusão no líquido é superior a $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, atuando num local onde as distâncias são da ordem de 10 a 100 μm e sob alta convecção devido a intensos gradientes térmicos. A hipótese de completo zoneamento é aceitável porque a difusão no sólido é 10^4 vezes menor do que aquela no líquido.

O modelo admite ainda a existência de equilíbrio local na interface, entre o sólido depositado sobre as dendritas e o líquido interdendrítico. Assim, a composição do líquido, a composição média do sólido e os termos de massa (fração, em peso, de sólido e líquido) podem ser calculadas em qualquer temperatura - entre as linhas "solidus" e "liquidus" usando o diagrama de equilíbrio.

O modelo preve a segregação inversa quando ocorrer contração na mudança de estado sem formar vazios, isto é, o líquido é capaz de fluir de modo a compensar completamente a contração. Esta macrosegregação ocorrerá no lingote como um efeito secundário resultante da corrente de líquido, sobre a microsegregação dendrítica. Tal corrente ocorre para compensar as mudanças de volume na transformação sólido/líquido dentro da zona de "mushy".

Este mecanismo pode ser facilmente visualizado considerando a figura 3. O material a esquerda de x_r está completamente solidificado; quando a região BB solidifica, ocorre contração, provocando um movimento de líquido enriquecido de AA para a esquerda. Assim há uma transferência líquida de soluto da direita para a esquerda. O efeito é maior do que poderia se esperar porque a pequena quantidade de líquido residual, formado na solidificação dos elementos de volume dendríticos na região AA, está altamente enriquecido de soluto.

A segregação inversa pode ser calculada de duas maneiras: na face refrigerada e no interior da zona de "mushy". O cálculo da segregação no primeiro caso é mais fácil porque não há corrente de líquido residual além deste ponto. No segundo caso, o mecanismo de segregação é complicado porque há um refluxo na corrente de líquido interdendrítico residual para além do ponto de interesse.

A segregação em qualquer ponto do lingote na solidificação é dada pela diferença entre a concentração atual de soluto (C) e a concentração média de soluto da liga (C_0). Para uma liga eutética binária com k menor do que 1 (fig. 3) a concentração de soluto é obtida pela seguinte expressão ⁽⁹¹⁾:

$$C = \frac{\frac{m_{\ell E} C_{\ell E}}{a_E} + m_{sE} \bar{C}_{sE}}{\frac{m_{\ell E}}{a_E} + m_{sE}} \quad (8)$$

onde: $C_{\ell E}$ é a concentração de soluto no líquido na temperatura eutética.

\bar{C}_{sE} é a concentração média de soluto no cristal zonado na temperatura eutética.

$m_{\ell E}$ é a massa de líquido por unidade de comprimento quando a concentração eutética $C_{\ell E}$ é alcançada.

m_{sE} é a massa de sólido por unidade de comprimento quando a concentração C_{sE} é alcançada. (C_{sE} é a concentração de soluto no sólido junto a interface na temperatura eutética).

$a = V_{sE}/V_{\ell E}$ é a razão entre os volumes específicos do eutético sólido e líquido.

Para avaliar esta expressão, as relações entre as concentrações e as massas sólidas e líquidas num ponto de interesse x ; precisam ser determinadas e a integração realizada sobre a distribuição final de soluto no sólido, para obter-se a concentração média de soluto no cristal zonado.

Scheil (91) realizou a integração das seguintes equações para o caso da máxima segregação na face refrigerada:

$$\frac{dm_{\ell}}{m_{\ell}} = \frac{adC_{\ell}}{AC_{\ell}} \quad (9) \quad \text{e} \quad dm_{\ell} = - adm_s \quad (10)$$

$$\text{onde: } a = \frac{v_s}{v_{\ell}} + \frac{m_{\ell}}{v_{\ell}} + \frac{dv_{\ell}}{dm_s} \quad \text{e} \quad A = \frac{C_{\ell} - C_s}{C_{\ell}}$$

A equação 9 é a equação diferencial básica do modelo.

No segundo caso o refluxo na corrente de líquido interdendrítico provoca um efeito de diluição que diminui a intensidade da microsegregação no elemento de volume dendrítico. As contrações que ocorrem em BB movimentam o líquido interdendrítico da zona AA produzindo uma queda na distribuição de soluto adiante da interface do elemento de volume dendrítico. É importante observar que o efeito de diluição é função do comprimento da zona de "mushy", isto é, o efeito de diluição será mínimo quando ela estiver aumentando porque o líquido residual que está alimentando a contração num dado ponto está refluindo a uma distância muito maior e torna-se assim cada vez mais enriquecido. Pela mesma razão a diluição será muito maior quando a zona de "mushy" estiver diminuindo, como nas últimas regiões a solidificar do lingote, pois o mecanismo de contração é rapidamente atenuado.

O fenômeno de diluição precisa ser descrito por uma equação integro-diferencial porque a segregação em qualquer ponto do lingote depende das mudanças que estão ocorrendo em toda a zona de solidificação. Youdelis (119) mostra que neste caso as relações entre as concentrações e as massas sólidas e líquidas num determinado ponto são calculadas através de modificações apropriadas na equação diferencial básica (equação 9):

$$\frac{dm_{\ell}}{m_{\ell}} = -k \frac{dC_{\ell}}{AC_{\ell}} \quad \text{ou} \quad \frac{dm_{\ell}}{m_{\ell}} = -k \frac{dC_{\ell}}{C_{\ell} - C_s} \quad (11)$$

onde:

$$k = a \left| 1 - \frac{1}{v_{\ell} m_{\ell}} \int_{m_{\ell}}^{m_{\ell}^*} \frac{v_{\ell}' (1 - a')}{a'} \frac{dm_{\ell}''}{dm_{\ell}'} dm_{\ell}' \right| \quad (12)$$

A relação dm_{ℓ}''/dm_{ℓ}' indica a taxa relativa de contração ou expansão da zona de solidificação. Os valores assumidos por dm_{ℓ}''/dm_{ℓ}' podem ser menores do que 1, iguais a 1 ou maiores do que 1, respectivamente para a zona de solidificação expandindo; no estado estacionário e contraindo.

A passagem de k de um valor menor do que 1 para outro maior do que 1 provoca uma mudança no sinal da segregação.

No caso de $k > 1$, do começo ao fim da solidificação, a segregação seria negativa (visto que $|dC_{\ell}/dm_{\ell}|$ é menor do que para $k = 1$), enquanto para $k < 1$ a segregação seria positiva. Para $k = a = 1$ a segregação do começo ao fim da solidificação seria nula.

Na face refrigerada, a massa de líquido por unidade de comprimento é $m_{\ell}^* = m_{\ell}$ e portanto $k = a$. Para ligas apresentando contração de volume, se "a" é menor do que a unidade, a segregação resultante será positiva.

Quando $k = a$, a equação 11 é idêntica aquela desenvolvida por Scheil, para o cálculo da segregação máxima na face refrigerada. A medida que se afasta da face refrigerada $m_{\ell}^* \rightarrow 0$ e $k \rightarrow 1$, portanto a segregação decresce rapidamente.

Num caso especial em que v_{ℓ}' e a' fossem constantes numa condição de estado estacionário ($dm_{\ell}''/dm_{\ell}' = 1$ e $k = 1$), a

segregação deve desaparecer porque não pode haver acumulação de soluto na zona de solidificação. Geralmente, no entanto, a zona de solidificação no centro do lingote irá aumentar por causa da diminuição dos gradientes de temperatura. Assim, $dm_{\ell}''/dm_{\ell}' < 1$ e $k < 1$ irão persistir até que a zona sólido/líquido atinja o topo do lingote. Neste ponto começa a contração e dm_{ℓ}''/dm_{ℓ}' torna-se maior do que 1 e a curva de segregação começa a tomar valores negativos.

Estas conclusões indicam que as ligas que apresentarem pouca mudança de volume na solidificação irão mostrar pouca segregação macroscópica. Nenhuma macrosegregação ocorrerá durante o estado estacionário. Apreciável segregação ocorrerá quando as condições de crescimento e os gradientes de temperatura estiverem mudando rapidamente. Desde que na solidificação de lingotes estas condições variam rapidamente na superfície, é de se esperar que segregação inversa seja um fenômeno comum nas ligas que se contraem (119).

NORMAL E INVERSA POR CONVECÇÃO

O movimento por convecção na solidificação de um lingote é provocado por gradientes térmicos ou constitucionais. O efeito da convecção térmica é mais importante durante o início da solidificação por causa da acentuada diferença entre a temperatura do metal fundido e o molde. Esta condição aumenta a velocidade da corrente líquida. Se a velocidade da corrente líquida for alta, ela pode levar líquido enriquecido da interface para o interior do líquido e portanto produzir segregação normal. As correntes líquidas provocadas por gradientes térmicos também podem produzir segregação inversa (18). As flutuações na temperatu

ra estão sempre associadas com convecção no líquido metálico. Se a interface sólido/líquido for perturbada por flutuações, partes de dendritas podem ser arrancadas e transportadas para outras regiões pela corrente de líquido geral. Considerando que a concentração de soluto nas dendritas é menor do que no líquido ao redor, formar-se-ão regiões de menor concentração. Podem ocorrer correntes por convecção no lingote, de baixo para cima, provocadas pela evolução de calor latente durante o crescimento de grãos equiaxiais (18).

A corrente de líquido causada por convecção constitucional tem sido analisada em vários trabalhos e pode ser considerada mais importante do que aquela causada pela convecção térmica, principalmente em sistemas metálicos complexos. Excesso de soluto na região interdendrítica pode subir ou descer dependendo da densidade do líquido segregado rico em soluto. Assim, regiões ricas em carbono podem ser encontradas próximas ao topo de lingotes durante a solidificação de aços ricos em carbono. Regiões ricas em cobre podem ser encontradas próximas do fundo de lingotes de liga alumínio-cobre (18).

A importância da corrente líquida induzida por diferenças de densidade foi reconhecida inicialmente por Northcott (77) e mais tarde por Swinden (101). Ambos afirmaram que diferenças de densidade poderiam ser provocadas tanto por temperatura como por impurezas no soluto, na região não solidificada do lingote. Recentemente, o conceito de corrente de líquido induzida por diferenças de densidade tem sido usado para explicar o desenvolvimento de alguns tipos de macrosegregação (47,70,99,100).

Mehrabian, Keane e Flemings (70) analisaram a macrosegregação provocada pela combinação dos mecanismos de contração e convecção de soluto. Eles fizeram considerações fluídos-dinâmi-

cas atravēs do elemento de volume assumindo que contração sōlida, contração līquida e gravidade eram as forças ativas. O līquido apresentava densidade variāvel, e a zona sōlido/ līquido era tratada como um meio poroso de porosidade variāvel. As equações sōo obtidas relacionando pressāo da corrente de līquido interdendrītica, velocidade da corrente, fração līquida e composiçāo do līquido. Pela teoria, estas variāveis sōo obtidas em funçāo da posiçāo. Na prātica, as soluçōes para o caso geral sōo difīceis de serem obtidas porque envolveriam a resoluçāo de equações diferenciais parciais simultāneas. Portanto eles fizeram as seguintes suposiçōes:

- 1) Para calcular as velocidades da corrente assume-se que a fração līquida varia em funçāo da temperatura. O cālculo ē feito considerando um estado estacionārio, extraçāo de calor unidirecional e existēncia de corrente līquida. Uma nova distribuiçāo da fração līquida na zona de "mushy" pode ser prevista, considerando as equações de macrosegregaçāo obtidas por Flemings e Ne^{re}o sobre as velocidades da corrente (34,35).
- 2) Admite-se que as isoterms sōo planas. Portanto para uma inclinaçāo constante da linha "liquidus" a composiçāo do līquido varia linearmente com a posiçāo em uma direçāo.
- 3) A densidade do līquido varia linearmente com a composiçāo.
- 4) A densidade do sōlido ē constante.

Este modelo tem sido aplicado para o caso especial de solidificaçāo com extraçāo de calor unidirecional no estado estacionārio e direcionalidade de crescimento horizontal.

Alēm disso, assume-se um valor para o parāmetro que caracteriza a morfologia e as condiçōes tērmicas.

Por causa da dificuldade de alguns tipos de ligas (por

exemplo ligas chumbo-estanho) serem investigadas experimentalmente através do modelo proposto por Flemings (70), foram introduzidas algumas modificações neste modelo por Streat e Weinberg (100), com o objetivo de estudar a macrosegregação nesses materiais.

Streat e Weinberg observaram a macrosegregação em ligas Pb - 20% Sn solidificadas unidirecionalmente, sob diferentes velocidades de solidificação e gradientes de temperatura. Eles desenvolveram um modelo matemático simples que levava em conta o efeito da velocidade de crescimento, gradientes de temperatura e a morfologia. As principais diferenças com o modelo proposto por Flemings (70) são as seguintes:

- 1) O coeficiente de distribuição varia em função da temperatura.
- 2) A densidade do líquido é função da composição e temperatura e, é obtida de dados experimentais.
- 3) A morfologia da zona de "mushy" é caracterizada por um parâmetro obtido de dados experimentais.
- 4) Desde que o modelo foi aplicado na solidificação de ligas chumbo-estanho, o refluxo da corrente devido a contração não é considerado.

O modelo assume que no processo de solidificação a redistribuição de soluto seja descrita pela equação de Pfann (79), exatamente da mesma maneira como visto anteriormente para o modelo de Kirkaldy e Youdelis (59). Os termos de massa e o coeficiente de distribuição também são definidos da mesma maneira. Os valores da densidade são dados em função da temperatura e composição. As frações de volume e a densidade são definidas em qualquer temperatura.

O modelo de redistribuição de soluto (perfil da micro-

segregação) descreve como o soluto se redistribui lateralmente - aos braços das dendritas. A corrente de líquido interdendrítico é induzida por diferenças de densidade. Esta corrente é o efeito secundário, responsável pela macrosegregação.

Streat e Weinberg ⁽¹⁰⁰⁾ previram, através deste modelo, a macrosegregação observada na solidificação direcional de ligas Pb-Sn. A macrosegregação foi considerada o resultado da formação de líquido menos denso nas regiões interdendríticas. Nestas condições, havia uma corrente de soluto no lingote resultando num perfil de composição semelhante aquele da segregação normal, que ocorre em lingotes solidificados com interface de crescimento - plana. As experiências mostraram que este perfil é função da velocidade de crescimento, dos gradientes de temperatura, do espaçamento dendrítico e da composição da liga.

Flemings e seus colaboradores ⁽³²⁾ concluem em seus trabalhos que as explicações clássicas para a maioria dos fenômenos de macrosegregação estão incorretas, com exceção daquelas propostas por Scheil ⁽⁹¹⁾ e Youdelis ⁽¹¹⁹⁾.

EXSUDAÇÃO

É uma forma drástica de segregação inversa que ocorre - quando o líquido é "bombeado" para a superfície refrigerada (primeira região a solidificar). O líquido "bombeado" solidifica nesta região na forma de pequenas gotas ^(16,119) ("Sweat") ou na forma de uma camada delgada e contínua ⁽¹¹⁹⁾. Chalmers ⁽¹⁶⁾ sugere que a exsudação na forma de pequenas gotas deve-se a diferença de pressão surgida pela separação entre o metal e o molde. O modelo matemático de Youdelis ⁽¹¹⁹⁾ não considera o fenômeno de exsudação. Youdelis, no entanto, admite que as diferenças entre a curva teórica e experimental de segregação, verificadas na teo

ria de segregação inversa junto à face refrigerada de lingotes - solidificados, é devido ao mecanismo de exsudação (119). A exsudação provoca um aumento na concentração de soluto no estágio inicial da solidificação. Há, portanto, uma intensa segregação inversa provocada por líquido de baixo ponto de fusão ou de composição próxima da eutética nas faces do lingote .

Segundo Youdelis, o fator que provoca o aparecimento da exsudação na forma de gotas é o reaquecimento da casca sólida do lingote. Isto ocorre quando as condições de extração de calor são reduzidas por causa de um leve afastamento da casca solidificada em relação a parede do molde. O afastamento entre a casca e o molde surge das contrações térmicas. Se a temperatura de reaquecimento exceder a temperatura eutética, o constituinte eutético será forçado em direção a superfície do lingote, através dos canais interdendríticos, por causa da expansão sólido/líquido.

A exsudação na forma de uma camada delgada e contínua de produtos de baixo ponto de fusão seria devido a tensão superficial. Assim, a exsudação ocorreria se esta permitisse uma boa molhabilidade do líquido eutético no molde, antes da completa solidificação das dendritas primárias.

MACROBANDAGEM

É um tipo de macrosegregação por convecção provocada por gradientes térmicos durante a solidificação. Ela resulta da formação de bandagens de material rico em soluto (ou algumas vezes pobre em soluto) na estrutura do lingote. Bandagens com estas características poderiam ser formadas quando um "pulso" de convecção térmica provoca uma mudança na velocidade de solidificação da interface e conseqüentemente na sua composição (18).

Jackson (55) observou este fenômeno em ligas urânio-niôbio. Ele admitiu que a origem das macrobandagens de niôbio não era muito clara, mas provavelmente seriam provocadas por mudanças repentinas e periódicas na taxa de transferência de calor, combinadas com super-resfriamento constitucional. Estes fenômenos poderiam variar a espessura da zona sólido/líquido e, consequentemente, alterar a composição.

FORMAÇÃO DE "FRECKLES" E SEGREGADOS EM "A" OU "V"

São tipos de macrosegregações provocadas por gradientes constitucionais. A força da corrente de líquido enriquecido, entre as dendritas, pode ser tão alta que partes de dendritas seriam arrancadas e levadas pela corrente. Isto ocorre com maior frequência quando as condições favorecem o crescimento de uma longa região com duas fases, produzindo braços de dendrita frágeis. As regiões com diferentes composições, produzidas por este tipo de corrente, podem ter diâmetros maiores que um centímetro e são denominadas de "Freckles" (18). Intensa microsegregação está associada com este tipo de macrosegregação. As forças exercidas sobre dendritas frágeis podem formar canais através dos quais um líquido de alta concentração fluiria, produzindo regiões enriquecidas de soluto no lingote solidificado. Estas linhas localizadas de segregação são chamadas de "segregados em A ou em V" (18). Segregados em V são bastante comuns em grandes lingotes de aço. A linha central do lingote é usualmente mais rica em soluto e pode estar associada a porosidades (30). A origem da segregação em "A" ou em "V" pode ser explicada simplesmente com base num mecanismo de reversão da corrente de líquido interdendrítico, segundo McDonald e Hunt (68). Assim, a diferença de densidade entre o líquido à frente das dendritas e o líquido interdendrítico, pro

vocaria uma corrente de líquido. A segregação em "A" seria o resultado deste movimento.

Recentemente, o conceito de corrente de líquido induzida por diferenças de densidade tem sido usada para explicar a origem deste tipo de macrosegregação em lingotes de aço (53). Mehrabian (69,70) explicou a origem deste tipo de segregação. Ele discutiu um mecanismo que, sob condições críticas, tornaria superaquecida a corrente de líquido que flui para cima. Portanto, poderia dissolver braços de dendritas, formando deste modo "canais" com alto conteúdo de soluto. Mehrabian observou experimentalmente em ligas alumínio-cobre a formação de canais segregados na solidificação com direcionalidade de crescimento horizontal (69). Este fenômeno ocorria sob condições previstas qualitativamente pela teoria (70). As condições críticas, previstas pela teoria, ocorreriam quando a direção do vetor da corrente de líquido interdendrítico for de uma região mais fria para outra mais quente no metal fundido.

McDonald e Hunt (67,68) sugeriram que este mecanismo poderia explicar a origem da zona de segregação positiva próxima ao topo de fundidos e outras características verificadas em lingotes de aço.

Copley (21) e Giamei (40) observaram a presença de "Freckles" na superfície de lingotes de ligas níquel-alumínio e níquel-tântalo. Eles mostraram que a macrosegregação, nessas ligas, era provocada pela corrente de líquido induzida por diferenças de densidade. Isto deveria ocorrer pelo menos em lingotes solidificados unidirecionalmente na vertical, segundo estes autores. McDonald e Hunt (67,68) estudando o sistema cloreto de amônia - água ($\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$) obtiveram resultados que apoiavam essas teorias. Eles verificaram nesse sistema que a corrente de líquido poderia

subir através da região sólido/líquido na forma de canais, constituídos por líquido de baixa densidade e formados na região interdendrítica durante a solidificação. Um modelo esquemático das correntes de convecção térmica e constitucional, com base nesses argumentos, é mostrado na figura 8. Estes canais foram considerados análogos aqueles verificados em grandes lingotes de aço.

Contudo, parece que sistemas transparentes em água não reproduzem convenientemente a solidificação de um sistema real, isto é, a solidificação de uma liga metálica (89,95). Stewart e Weinberg (96), usando traçadores radioativos, verificaram que a velocidade da corrente de líquido, nesse sistema, pode ser muito diferente daquela verificada num sistema real.

Experiências foram feitas em sistemas metálicos, utilizando traçadores radioativos, com o objetivo de verificar essas teorias (46,99). Hebditch e Hunt (46) estudaram as ligas zinco-estanho e Streat e Weinberg (99) as ligas chumbo-estanho, por meio destes traçadores.

Foi verificado que a corrente de líquido poderia subir na forma de canais, através da região sólido/líquido de ligas chumbo-estanho, quando existia no líquido uma inversão de densidade.

Jaffrey (53) propõe, no entanto, que deve haver outros fatores envolvidos na formação dos segregados em "V", embora sejam tentados a relacionar os resultados descritos acima com a formação de segregados em "V" nos lingotes de aço. Jaffrey realizou estudos experimentais em ligas de estanho-gálio em condições altamente favoráveis para que os mecanismos propostos nessas teorias ocorressem, por exemplo, longa zona de "mushy", baixa velocidade de solidificação, crescimento direcional da base para

o topo do lingote, acentuada diferença entre a densidade do líquido eutético e do líquido à frente da interface geral ($0,7 \text{ g/cm}^3$) e ausência de contração na mudança de estado (mecanismo de segregação inversa). Para verificar a influência da corrente de líquido induzida por diferenças de densidade, Jaffrey ensaiou um outro lingote, nessas mesmas condições, exceto pelo sentido de crescimento, que era agora do topo para o fundo do lingote. As distribuições de soluto, observada nos dois lingotes, não foram diferentes. Portanto, há uma certa dúvida em aceitar os mecanismos descritos anteriormente, como responsáveis pela formação dos segregados em "A" e da segregação positiva próxima ao topo dos lingotes (67,68).

Entretanto, Jaffrey enfatiza que seus resultados não impedem que a convecção constitucional seja responsável pela formação de segregados em "V" em grandes lingotes de aço. Anteriormente, em outro trabalho (54), Jaffrey havia afirmado que estes defeitos lineares seriam provavelmente devido a confluência de numerosas correntes de líquido enriquecido. Assim, estas correntes existiriam somente quando os gradientes térmicos e as velocidades de crescimento fossem muito baixas, isto é, nunca durante a solidificação da primeira metade do lingote. Condições adequadas de baixa temperatura e velocidades de crescimento são mais comuns na região central do lingote ou na região de transição colunar - equiaxial (zona C.E.T). Contudo, Giamei e Kear (40) não encontraram líquido enriquecido de soluto nas regiões superiores dos lingotes de níquel solidificados direcionalmente para o topo, embora eles verificassem numerosos "Freckles".

CONTROLE

Os defeitos associados com a macrosegregação são simila

res aqueles discutidos anteriormente para a microsegregação. As condições de solidificação que afetam a existência das zonas: "chill", colunar, equiaxial central e C.E.T tem, como na microsegregação, bastante importância no controle da macrosegregação.

Para a macrosegregação, os efeitos dos tratamentos térmicos ou mecânicos nunca irão eliminá-la inteiramente. O efeito dos tratamentos de homogeneização através de recozimentos da estrutura bruta de solidificação é praticamente nulo, tendo em vista as grandes distâncias em que se observam as diferenças de composição química (119). Tais distâncias exigiriam tempos praticamente infinitos para que a difusão no estado sólido fosse representativa (81). Seria interessante observar-se que, em muitos casos, os defeitos relacionados com a macrosegregação envolvem grandes quantidades de microsegregação (18). Portanto, é essencial que conheçamos os mecanismos que dão origem aos vários tipos de heterogeneidades encontradas na prática de fundição para, somente após, esperarmos controlar ou modificar a segregação. Recentes estudos efetuados com o propósito de se conhecer melhor o processo de solidificação, através da teoria de solidificação, tem permitido a produção de lingotes de melhor qualidade (12). Provavelmente, boa parte desses defeitos seria eliminada se os mecanismos responsáveis fossem perfeitamente conhecidos. Infelizmente, a origem de alguns defeitos é ainda duvidosa.

Segundo Flemings (32), a solidificação dendrítica de lingotes é um processo extremamente complexo porque a geometria das dendritas muda constantemente; a composição da corrente de líquido interdendrítico não é constante; ocorre difusão no sólido; e o processo de solidificação é influenciado pela presença de poros e inclusões. O mecanismo clássico de segregação inversa é responsável por uma forma de segregação muito difícil de ser eliminada na prática, porque é um fenômeno integrante do processo

de solidificação (119). O mesmo poderia ser dito com relação a determinados defeitos provocados por convecção. Portanto, estudos vem sendo feitos com o objetivo de alterar-se a estrutura a través de mecanismos externos aqueles que ocorrem durante a solidificação natural de lingotes. Entre as várias técnicas experimentadas, estão a aplicação de campos magnéticos, a rotação e a agitação do líquido durante a solidificação. Estudos realizados por Dobatkin e Anoskin (25) sugerem que a formação de segregação positiva ou negativa depende das condições de agitação do líquido durante a solidificação. Se o líquido é agitado vigorosamente durante a solidificação, deve ocorrer segregação normal.

Considerando os mecanismos inerentes que ocorrem na solidificação natural de lingotes, Hebditch e Hunt (47) classificaram os mecanismos de acordo com sua importância, dependendo das condições de solidificação. Assim, sob determinadas condições, um mecanismo pode ser dominante entre os demais que estão ocorrendo no processo de solidificação. A mistura da camada de difusão no líquido é dominante em ligas solidificadas lentamente com interface de crescimento quase plana. Se o crescimento for dendrítico, este mecanismo se tornaria menos importante e "corrente de líquido induzida por convecção" seria agora o mecanismo dominante, se for mantida uma baixa velocidade de crescimento. O mecanismo de precipitação somente seria dominante quando houvesse tempo suficiente para que uma das fases se depositasse ou flutuasse.

Fricke (38) mostrou que a segregação inversa era dependente do tempo. Ele havia sugerido que a segregação inversa não poderia ser detectada enquanto não ocorresse a nucleação e crescimento em excesso de partículas equiaxiais à frente da interface. Edwards e Spittle (29) investigaram a segregação inversa em ligas alumínio-cobre solidificadas direcionalmente. Contu-

do, eles verificaram que não havia uma relação direta entre o tempo para a formação da segregação inversa e a formação da zona de transição colunar-equiaxial. Contudo, uma relação direta existia entre o tempo e a faixa de solidificação da liga.

Youdelis (119) propõe maneiras de prevenir, reduzir ou eliminar a exsudação: (1) fundição sob pressão como medida para eliminar a exsudação maciça; (2) eliminar a casca que contém a exsudação por meios mecânicos; (3) tratamento da superfície do molde para eliminar a exsudação delgada; e (4) proporcionar condições que minimizem o reaquecimento, projetando-se convenientemente o molde.

Jackson (40) observou que as segregações na forma de macrobandagens não eram eliminadas através da homogeneização, quando as ligas urânio-niôbio eram preparadas por fundição a arco. Contudo, na fundição por indução este defeito era minimizado, se as ligas fossem resfriadas lentamente.

McDonald e Hunt (68) sugerem que provavelmente os segregados em "A" ou "V", provocados por correntes de líquido induzidas por convecção, sejam eliminados em certas ligas, através da adição de pequenas quantidades de elemento de liga.

LIGA ALUMÍNIO-URÂNIO

O diagrama de equilíbrio das ligas alumínio-urânio (Fig. 9) foi, primeiramente, estudado por Gordon e Kaufmann (41). Posteriormente, Storhok (98) verificou que os valores de temperatura da linha "liquidus" nas ligas contendo de 13 a 50% U, em peso, eram maiores do que aqueles assinalados por Gordon e Kaufmann. Na Tabela I, são comparados alguns valores obtidos por Storhok -

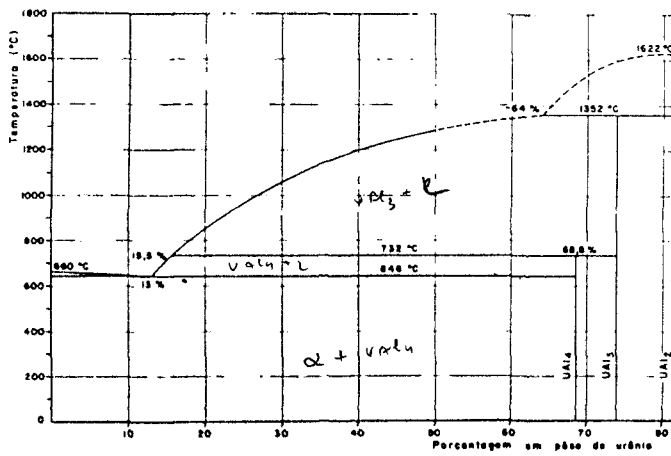


Fig. 9 -
Diagrama de equilíbrio
alumínio-urânio (41).

Fig. 10 -
Esquema de retirada de amostras (molde modelo 1).

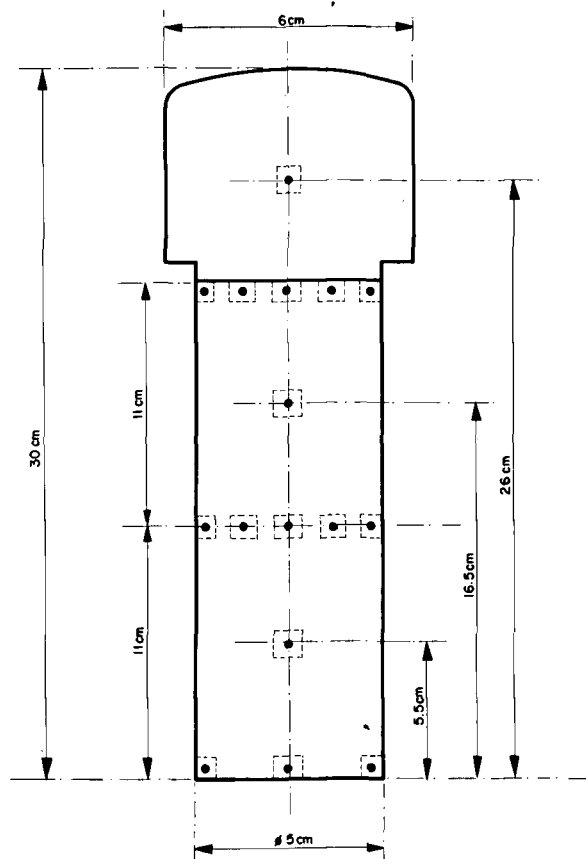


TABELA I

Comparaçãõ entre os valores da temperatura "Liquidus" obtidos por Storhok e Kaufmann.

Liga Al-U % U em peso	Temperatura "Liquidus" (°C)	
	Storhok	Kaufmann
17	755	710
24,5	780	730
30,9	1068	975
41,6	1190	1140
51,2	1265	1250

com aqueles atribuídos por Gordon e Kaufmann para a temperatura "liquidus".

O sistema alumínio-urânio contém três compostos: $UA\lambda_2$, $UA\lambda_3$ e $UA\lambda_4$. Vários trabalhos tinham sugerido que devia existir uma pequena solubilidade no estado sólido do urânio no alumínio (5,61,88). Posteriormente, Roy (87) determinou os limites de solubilidade do urânio no alumínio, no estado sólido. A máxima solubilidade do urânio no alumínio, no estado sólido, foi determinada como sendo de $0,06 \pm 0,02\%$ em peso, de urânio, na temperatura eutética (determinada por análise térmica como sendo $646 \pm 0,5^\circ\text{C}$). A 350°C , a solubilidade diminui para menos do que $0,04\%$ em peso, de urânio.

As ligas na faixa de 25 a 68,8% U em peso, precipitam durante o resfriamento quantidade considerável do composto metaestável $UA\lambda_3$, pois não há tempo suficiente para completar a reação peritética para formar o $UA\lambda_4$. A quantidade de metaestável aumenta a medida que aumenta o conteúdo de urânio da liga (61).

A fundição de ligas alumínio-urânio com mais de 25% U em peso, é muito difícil por causa das largas diferenças entre as temperaturas "liquidus" e "solidus" e também devido à presença da fase $UA\lambda_3$, de alta densidade, durante o resfriamento da temperatura "liquidus" até a "solidus". A maioria dos trabalhos admite que estes fatores sejam os responsáveis pelos dois maiores problemas na fundição dessas ligas, isto é, a segregação e a porosidade.

A origem da porosidade é atribuída a liberação de hidrogênio durante a solidificação. A porosidade aumenta a medida que o conteúdo de urânio da liga aumenta. Daniel (22) atribui esse fato as temperaturas elevadas, as quais são necessárias no vazamento de ligas com maior con

teúdo de urânio. Altas temperaturas permitiriam uma maior solubililidade de hidrogênio na solução e, posteriormente na solidificação, mais hidrogênio poderia ser liberado, aumentando a porosidade.

Thurber (104) admitiu que esta porosidade poderia estar associada com o urânio empregado na liga. Esta hipótese apoiava-se no fato de que porosidades não são observadas com muita intensidade nas ligas de baixo conteúdo de urânio. Outro fato que favorece esta hipótese é que a porosidade aparece na zona de maior segregação de urânio do lingote. Ele verificou, experimentalmente, uma redução na porosidade através do uso de botões refinados a vácuo. Portanto, tal fato apoiaria a hipótese de que o urânio empregado era a fonte principal de hidrogênio e que seria responsável pela porosidade observada no último estágio da solidificação. Contudo, Daniel (22) não verificou, experimentalmente, qualquer relação entre a porosidade e o tipo de urânio empregado.

Daniel mostrou que era extremamente difícil eliminar completamente a porosidade, utilizando-se técnicas convencionais de fundição. Várias técnicas de fundição foram empregadas e ele constatou que as porosidades poderiam ser eliminadas, em ligas de alto teor de urânio, utilizando-se técnicas de fusão a vácuo.

Thurber (104) conseguiu eliminar a porosidade empregando a técnica de refusões repetidas num forno de indução, ao ar.

Thurber e Beaver (103,105) verificaram experimentalmente que adições de silício em ligas alumínio-urânio reduziam a porosidade no topo do lingote. Esta adição também melhorava as propriedades mecânicas da liga através da eliminação das trincas de contração e transformação da macroestrutura de colunar

para equiaxial.

O outro maior problema na fundição de ligas alumínio-urânio é a segregação. Este defeito se torna muito difícil de eliminar com o aumento do conteúdo de urânio da liga. Isto poderia ser esperado por causa do rápido aumento da diferença entre as temperaturas "liquidus" e "solidus". Esta larga diferença torna muito difícil controlar o processo de solidificação. Thurber e Beaver (102,105) constataram experimentalmente que adições de elementos de liga e técnicas de refusões repetidas não atuavam sobre o modo de segregação verificado nessas ligas. Daniel (22) não conseguiu eliminar a segregação utilizando diferentes técnicas de fundição ao ar e sob vácuo. Entretanto, ele conseguiu uma redução na segregação aumentando a velocidade de vazamento. Contudo, ele sugere que a produção de lingotes de liga alumínio-urânio, isentos de segregação, necessitaria de pesquisas adicionais.

Posteriormente, vários processos especiais de fundição foram desenvolvidos com o objetivo de eliminar estes dois problemas. Técnicas de vibração durante a solidificação, fundição centrífuga e fundição sob pressão tem sido citadas na literatura - (45,90). Dayton e Tripton (24) eliminaram completamente a porosidade e reduziram a segregação do urânio, em lingotes de ligas alumínio-urânio, empregando fundição centrífuga. Resultados igualmente satisfatórios, foram obtidos por Duerrschnebel e Lange (28) utilizando um sistema especial de alimentação e fundição contínua. Contudo, Daniel (23) obteve excelentes resultados empregando um sistema adequado de alimentação e fundição centrífuga na fabricação de elementos combustíveis tubulares.

Mesmo sob técnicas especiais de fundição, verifica-se que a segregação em ligas com alto conteúdo de urânio é um defeito difícil de ser controlado inteiramente (23).

Da literatura, sabe-se que a segregação verificada em lingotes solidificados de ligas alumínio-urânio, ocorre tanto nas ligas hipoeutéticas como hipereutéticas (102). Ligas com até 25% U em peso, não apresentam problemas sérios com a segregação (88). Contudo, a segregação do urânio a partir desta composição começa a criar problemas. Tem sido observado nesses lingotes segregação tanto longitudinal como transversal (22,102,116). Três tipos de macrosegregação tem sido assinalados na literatura como responsáveis pela segregação do urânio: (1) normal ou gravimétrica (64,102); (2) inversa por corrente de líquido eutético - entre os canais interdendríticos devido a contração de volume (102); e (3) segregação na temperatura eutética (1).

Loewenstein (64) observou que segregação gravimétrica - pode ocorrer em lingotes de liga alumínio-urânio, se um tempo suficientemente longo for permitido para a solidificação. Thurber e Beaver (102) verificaram que somente grandes lingotes resfriados lentamente poderiam apresentar segregação normal ou gravimétrica. Os lingotes resfriados rapidamente deverão exibir segregação inversa.

Segundo Thurber e Beaver (102), uma corrente de líquido eutético no sentido da superfície refrigerada do lingote, produziria na região externa uma segregação negativa de soluto ($K > 1$). Este fenômeno também provocaria um enriquecimento de soluto no centro da peça fundida. Esses autores explicaram com base nesse mecanismo, a origem da segregação inversa verificada nas ligas hipoeutéticas e hipereutéticas.

Ambrozio (2) também verificou segregação inversa do urânio nas ligas hipereutéticas com composições menores do que 20% U, preparadas em moldes resfriados rapidamente.

Branfitt e Leighly (11), desenvolveram um estudo de ma crosegregação, nas ligas consideradas, com base na examinação - visual. Segundo estes autores, a presença da fase α dendrítica, junto às faces refrigeradas do lingote, poderia indicar a ocor- rência de segregação negativa de soluto. As dendritas de α seriam formadas numa temperatura abaixo da eutética, ao longo do prolongamento da linha "liquidus". Este fenômeno ocorreria quan- do os cristais de UAl_4 crescessem numa condição de super-resfria- mento. Num determinado momento o líquido ficaria supersaturado de alumínio e, portanto, ocorreria a nucleação e crescimento de uma fase rica em alumínio (dendritas de α) antes da solidifica- ção final do eutético. Ambrozio (2) sugere que o conceito de re- gião de crescimento conjunto (15,62) fornece qualitativamente - um meio para explicar esta ocorrência. Uma forma de região de crescimento conjunto como aquela ilustrada na figura 7 seria ad- missível para o sistema $Al-UAl_4$ (2). A maior velocidade de res- friamento junto às faces refrigeradas aumentaria o super-resfria- mento constitucional e, portanto, favoreceria o crescimento das dendritas (2,58). A nucleação da fase α seria favorecida cineti- camente e o super-resfriamento constitucional provocaria o cres- cimento dendrítico. O crescimento de α provocaria o aumento da concentração de urânio no líquido, até que o UAl_4 nucleie. Após a nucleação do UAl_4 , estando no interior da região de crescimen- to conjunto, as duas fases crescem simultaneamente. Verifica-se que a quantidade de α proeutético diminui com o aumento do con- teúdo de urânio da liga (2).

Allen e Isserow (1) mostraram que um tipo de segrega- ção gravimétrica poderia ocorrer na fase eutética se o resfria- mento do metal fosse suficientemente lento. Quando as duas fases sólidas do eutético são formadas, verifica-se que as composições de cada uma das fases é diferente daquela do líquido eutético .

Entretanto, a média entre as composições das duas fases sólidas é a composição do líquido eutético. Geralmente estas fases também apresentam diferenças de densidade entre si. Portanto, um mecanismo de deposição - flutuação ("sink-float") da fase eutética seria possível nas ligas consideradas.

Considerando os argumentos propostos na literatura para explicar a segregação de soluto no sistema Al-U, constatou-se que neste sistema, a velocidade de solidificação é particularmente um parâmetro fundamental sobre a forma de crescimento de determinadas estruturas e no modo de distribuição final de soluto no lingote solidificado.

Poucos são os trabalhos que analisaram a distribuição de soluto no sistema alumínio-urânio considerando a mudança dos parâmetros de solidificação, a determinação das concentrações de soluto e a análise das microestruturas de solidificação. No entanto, muitos pesquisadores verificaram as formas de distribuição do urânio e se propuseram exclusivamente em controlá-las, através de diferentes técnicas e processos de fundição. A maioria desses trabalhos não obteve resultados satisfatórios no controle da segregação.

OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO

O Centro de Metalurgia Nuclear tem desenvolvido intenso programa quanto a utilização de ligas alumínio-urânio para elementos combustíveis tipo placa, para reatores de pesquisa (3,14, 39,44).

A presente dissertação relaciona-se com um dos tópicos desse programa, e procurará mostrar os esforços efetuados no sentido de se obter ligas fundidas, homogêneas e sem porosidade.

O fator determinante na escolha da faixa de composição da liga alumínio-urânio a ser fundida para um reator do tipo MTR ("Materials Testing Reactor"), como o IEA R1, é o enriquecimento em U-235. Para altos teores de enriquecimento, 90 a 93% de U-235, a composição da liga deve ficar entre 13 e 20% de urânio em peso. Entretanto, apesar dessas ligas contendo de 13 a 20% de urânio em peso, terem aprovado nesse tipo de reator, dois fatores obrigaram a se pesquisar ligas com maior teor de urânio: (a) a possibilidade do urânio comerciável ser disponível com um limite máximo de 20% de enriquecimento no isótopo 235 trouxe a necessidade de produzir-se ligas com composições acima de 40% de urânio em peso; e (b) o aumento do conteúdo de urânio permitiria reduzir a quantidade de alumínio na liga e conseqüentemente nos daria uma melhor economia de neutrons.

Da experiência adquirida no Centro de Metalurgia na fundição de ligas com menos de 25% de urânio em peso, verificou-se a existência de problemas de segregação e porosidades (2,39).

A literatura mostra que esses dois defeitos constituem-se em problemas maiores quando necessitamos elevar mais a temperatura para fusão completa da liga.

Da literatura e experiência prévia em solidificação de ligas alumínio-urânio, dois fatos despertam interesse: a existência de segregação inversa em composições próximas à eutética e o aumento dessa segregação a medida que a composição da liga afasta-se da composição eutética. Portanto, neste estudo, procura-se analisar alguns aspectos desses fatos detectando-se os índices de macrosegregação em lingotes obtidos por solidificação em lingoteiras, por meio de análises químicas por via úmida e pela determinação da densidade, em amostras de aproximadamente $2,5 \text{ cm}^3$, retiradas

de pontos estratégicos da macroestrutura solidificada. Também foram efetuadas análises do teor de urânio, em algumas amostras, através de um analisador de raios-X (707 B - EPIC 603 A) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (Cambridge S4).

Procura-se fazer uma análise qualitativa da macrosegregação observada nessas ligas quando se altera pelo menos uma das seguintes variáveis de fundição: velocidade de resfriamento; superaquecimento; tamanho, forma e temperatura do molde; temperatura no montante do lingote; número de refusões; e o tempo de homogeneização e agitação do banho.

Procura-se também relacionar as estruturas obtidas, neste trabalho, na solidificação em lingoteiras e por solidificação unidirecional, dadas na literatura, com o modo de segregação do urânio nestas ligas.

Em função das mudanças nos parâmetros de fundição, da determinação dos índices de macrosegregação obtidos com estas mudanças, e da análise das microestruturas de solidificação, tenta-se apresentar uma teoria de segregação, realmente consistente, para prever qualitativamente a distribuição do urânio na macroestrutura solidificada das ligas consideradas.

CAPITULO II - MATERIAIS E METODOS UTILIZADOS

MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

PREPARAÇÃO DAS LIGAS

As ligas foram obtidas a partir de alumínio comercialmente puro e urânio metálico produzido no Centro de Metalurgia Nuclear a partir de um sal, UF_4 , nuclearmente puro e de origem canadense, por redução com Mg em recipientes fechados hermêticamente (36). O urânio obtido era posteriormente refinado a vácuo (37), ou então ao ar, sob proteção de criolita fundida (29):

As principais impurezas encontradas por análise espectrográfica no alumínio utilizado neste estudo foram as seguintes (em ppm):

Si	Fe	Mg	Cu	Mn	Cr	Ni
<70	<165	<30	<15	<10	-	-

A análise espectrográfica do urânio metálico revelou os seguintes conteúdos de impurezas (em ppm):

Si	Fe	Mg	Cu	Mn	Cr	Ni
<220	<150	<100	<38	<12	<10	<12

As fusões das ligas foram efetuadas em cadinhos de grafita confeccionados no Instituto de Energia Atômica a partir de eletrodos de grafita de grau UCA com 7,5 cm de diâmetro.

Visando diminuir a contaminação de carboneto na liga posteriormente fundida, fazia-se uma fusão prévia de alumínio-urânio nos cadinhos novos.

As ligas estudadas no presente trabalho foram produzidas em três séries de fusões, todas realizadas ao ar. Na primeira série foram estudadas as ligas de 16,15 e 18,65% U, em peso,

preparadas num forno elétrico da mufla "Combustol", de potência máxima de 20 kW, permitindo um aquecimento de até 1000 °C. A temperatura do forno foi controlada por meio de um par termoelétrico fixo, externo ao cadinho e ligado a um medidor marca "Engro".

Na segunda série de fusões foram estudadas ligas de 30% U, em peso, preparadas num forno de cadinho aquecido por resistência elétrica de 13 kW e fabricado pela "Sotite" de São Paulo, permitindo o aquecimento até 1150 °C. Nesta série, em adição ao par termoelétrico fixo para controle da temperatura do forno, realizou-se o controle de temperatura do banho por meio de um outro par termoelétrico do tipo de imersão, com duas escalas: uma até 800 °C e outra até 1400 °C.

Na terceira série de fusões foram estudadas ligas de 45% U, em peso, preparadas em cadinho de grafita colocado num forno de indução HWG de alta frequência (1000 kHz) e de potência máxima de 25 kW. A temperatura do banho foi controlada por meio de um pirômetro ótico fixo com duas escalas: uma até 1400 °C e outra até 2000 °C. A queda de temperatura, desde o momento em que o forno de indução era desligado até o final do vazamento, foi controlada por um pirômetro ótico móvel "Leeds & Northrup" com três escalas: de 775 a 1225 °C, de 1075 a 1780 °C e de 1500 a 2800 °C. Este procedimento visava assegurar que temperaturas inferiores àquela estipulada para o vazamento não eram atingidas.

ANÁLISES

Foram retiradas amostras de pontos estratégicos da macroestrutura solidificada dos lingotes obtidos nas três séries de fusões. Os esquemas de retiradas de amostras são ilustrados nas figuras 10, 11 e 12. Posteriormente eram feitas análises para de

Fig. 11 -
Esquema de retirada de amos -
tras (molde modelo 2).

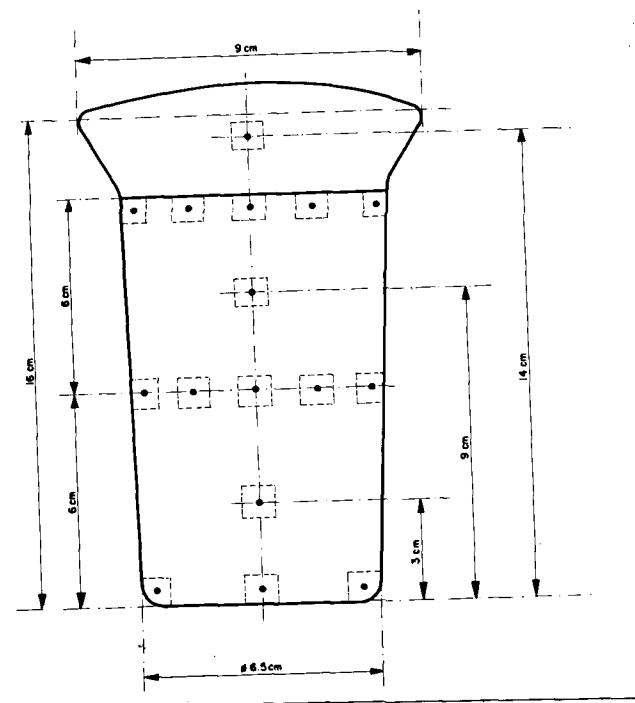
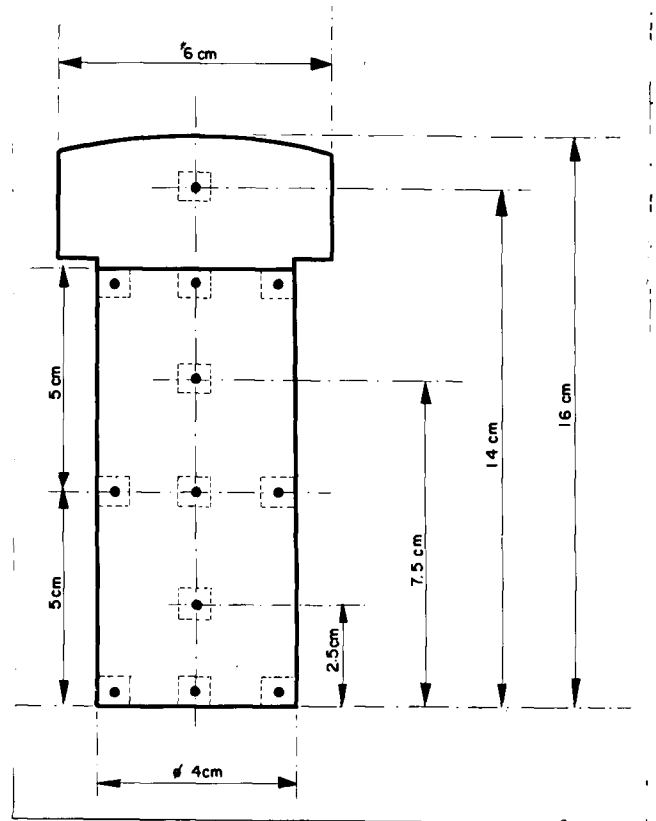


Fig. 12 -
Esquema de retirada de amos -
tras (molde modelo 3).

terminação do urânio contido nessas amostras. Utilizaram-se no presente estudo três tipos de análises para detecção dos índices de macrosegregação nos lingotes solidificados: (I) análises químicas por via úmida, realizadas no Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica; (II) por meio de um microscópio eletrônico de varredura Cambridge S4 e de instrumento EDAX ("Energy Dispersive Analysis of X-Ray") 707B - EPIC 609A; e (III) pela determinação da densidade de amostras padronizadas, através da pesagem hidrostática em ciclohexano de elevada pureza. Estes dois últimos ensaios foram realizados no Centro de Metalurgia Nuclear do I.E.A.

A análise do conteúdo de urânio pelo método da densidade foi desenvolvida especialmente para o presente estudo. O material, equipamento e procedimento experimental, empregados neste método, serão indicados posteriormente na descrição dos métodos de análises do conteúdo de urânio.

TECNICA EXPERIMENTAL

PREPARAÇÃO DE LIGAS COM COMPOSIÇÕES ATÉ 30% U

Foram preparadas séries de lingotes contendo 16,15%, 18,65% e 30% U, empregando-se a técnica usual do Centro de Metalurgia Nuclear para fabricação de ligas Al-U (2,39,44).

As ligas foram preparadas por dissolução de urânio metálico em alumínio líquido, sendo essa operação realizada ao ar. Na preparação da liga fundia-se inicialmente o alumínio, após o que adicionava-se o urânio metálico, em pedaços de pequeno tamanho, para facilitar a sua dissolução. Foi sempre colocado um excesso de 10% U em relação a composição desejada, no sentido de compensar a perda de urânio durante a fusão.

Com o objetivo de promover rápida dissolução do urânio e homogeneização da liga, agitava-se o banho intermitentemente através de um bastonete de grafita. Esta operação era sempre realizada antes do vazamento sob um rígido controle de temperatura, para assegurar o vazamento de um líquido homogêneo e numa temperatura entre 50 a 80 °C acima da linha "liquidus".

Em cada uma dessas séries de lingotes produzidos procurou-se mudar pelo menos uma das variáveis de fundição citadas anteriormente.

Os vazamentos foram efetuados em três tipos de moldes estáticos de grafita. As dimensões aproximadas dos lingotes obtidos são mostradas nas figuras 10, 11 e 12. Com exceção das experiências realizadas com o objetivo de verificar a influência da velocidade de resfriamento sobre a intensidade da macrosegregação, as lingoteiras foram sempre pré-aquecidas entre 250-350 °C, procurando-se assim evitar o problema de umidade. Os efeitos da velocidade de solidificação foram estudados efetuando-se os vazamentos em lingoteiras pré-aquecidas a 250-350 °C, 600-650 °C e na temperatura de vazamento, mantendo-se as demais variáveis de fundição constantes. Alguns lingotes foram solidificados lentamente dentro do forno.

PREPARAÇÃO DE LIGAS COM COMPOSIÇÃO DE 45% U

As técnicas experimentais adotadas na preparação de ligas até 30% U, em peso, e aquelas assinaladas na literatura, sobre a preparação de ligas com composições tão altas quanto 45% U, em peso, foram consideradas no presente trabalho.

O método de fabricação adotada na preparação das ligas foi o usual, de dissolução de urânio metálico em alumínio líquido, ao ar, empregando-se um cadinho de grafita. A fusão foi reali

zada num forno de indução e efetuou-se o vazamento em moldes de grafita estáticos.

O primeiro problema de fundição encontrado com o aumento do teor de urânio da liga surgia da dificuldade de dissolução e homogeneização do urânio. Desde que as fusões foram realizadas em cadinhos de grafita, as correntes induzidas nas suas paredes eram blindadas resultando numa não agitação do banho. Portanto, um processo de agitação mecânica vigoroso do banho era necessário, após a adição de cada pedaço de urânio metálico. Após adicionada toda a carga de urânio, o forno era ligado e desligado intermitentemente, para se poder agitar vigorosamente a liga a través de um bastonete de grafita. Esta técnica procurava promover uma mais rápida dissolução do urânio e homogeneidade da liga. Verificou-se na fundição dessas ligas que persistia no fundo do cadinho uma zona bastante densa de alto conteúdo de urânio a qual desaparecia somente na segunda ou terceira agitação promovida no banho. Em algumas experiências, observou-se que esta zona tornava a reaparecer no fundo do cadinho quando cessada a agitação do banho e, conseqüentemente, era sempre necessário examinar o banho com um bastonete de grafita, imediatamente antes do vazamento. O bastonete de grafita servia neste caso como sonda, indicando quando o urânio estava completamente dissolvido e homogêneo. Este procedimento era importante por causa do interesse em não superaquecer a liga muito além da temperatura "liquidus" e, eventualmente, ocorriam quedas de temperatura no forno de indução. O outro problema importante de fundição, encontrado nesta série de fusões, foi o considerável aumento da porosidade e de trincas de contração com o aumento do teor de urânio da liga. O aumento na porosidade originava-se da necessidade de se atingir temperaturas de fundição mais elevadas para as ligas nesta composição, promovendo uma maior quantidade de hidrogênio em solução,

o qual evolveria durante a solidificação. Este problema foi minimizado utilizando-se a técnica de várias pré-solidificações sucessivas no próprio cadinho, com o objetivo de desgaseificar a liga antes do vazamento (104). A primeira fusão e homogeneização da carga requeria em torno de 20 minutos, enquanto para as demais eram suficientes 10 a 15 minutos. Após a primeira fusão e homogeneização da carga, o forno era desligado permitindo que a liga resfriasse no próprio cadinho até uma temperatura ligeiramente abaixo da eutética, para em seguida ser aquecida até a temperatura de fundição (72).

Os vazamentos foram efetuados nos mesmos moldes utilizados na fundição das ligas com menor composição.

As lingoteiras foram pré-aquecidas a 250-350 °C, 600-650 °C e 1100-1200 °C, com o objetivo de verificar a influência da temperatura do molde sobre a intensidade da macrosegregação. Procurou-se vazar numa temperatura máxima de 80 °C acima da liinha "liquidus", com excessão da experiência destinada a verificar a influência da temperatura de superaquecimento, na qual efetuou-se o vazamento numa temperatura de cerca de 200 °C acima da linha "liquidus", num molde pré-aquecido a 300-350 °C.

MÉTODOS DE ANÁLISE DO CONTEÚDO DE URÂNIO

Os esquemas de retirada de amostras ilustrados nas figuras 10, 11 e 12 foram respectivamente efetuados em cada um dos tipos de lingotes, produzidos no presente trabalho. O conteúdo de urânio de algumas amostras foi determinado pelos três métodos de análise. As análises, neste caso, eram representadas pela média das três determinações.

Durante as corridas foram retiradas amostras do banho durante a fusão, por meio de um tubo de pirex de 3,2 mm de diâme

tro interno, antes de cada lingotagem. Para essa amostragem o líquido era rapidamente aspirado por meio de seringa de borracha colocada na extremidade superior do tubo de pirex ⁽⁴³⁾. A pequena barra cilíndrica assim obtida imediatamente antes do vazamento, representava uma amostra do líquido homogêneo e servia para confirmar a concentração média de soluto da liga, quando retiradas as amostras dos lingotes ⁽¹⁰²⁾. O material assim obtido era devidamente numerado e enviado ao Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, que fazia a determinação do conteúdo de urânio das amostras por via úmida ^(10,66).

As outras duas medidas eram realizadas no Centro de Metalurgia Nuclear. As amostras para serem analisadas no microscópio eletrônico de varredura e no EDAX, foram preparadas utilizando-se o mesmo procedimento adotado para as observações metalográficas e que será citado à frente. Os seguintes dados foram empregados nas análises: ângulo de saída de 45° , voltagem 18 kW; corrente do feixe $185 \mu\text{A}$, a área de varredura na amostra $0,84 \text{ cm}^2$; e os picos M para o urânio e K para o alumínio.

A técnica de medida do conteúdo de urânio, pela determinação da densidade de amostras de liga alumínio-urânio, tem sido mencionada em alguns trabalhos apresentados na literatura ^(5, 108). Esta técnica tem sido empregada com o objetivo de determinar o conteúdo de urânio com alta exatidão.

O método desenvolvido por Aronin e Klein ⁽⁵⁾, foi adaptado para as condições do presente trabalho. A principal alteração em relação a este método foi a substituição do líquido de pesagem hidrostática, no caso a água, por ciclohexano de elevada pureza ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$). No método de densidade, os fatos que introduzem erros e, portanto, podem diminuir a precisão do método, são os seguintes: poros internos na amostra; variação na composi

ção e densidade do UAl_4 ; desconsideração do efeito do peso do ar; possibilidade de conter UAl_3 como fase de não-equilíbrio; presença de carbonetos de urânio; e variação na densidade do alumínio metálico empregado na fabricação da liga.

Aronin e Klein investigaram e avaliaram quantitativamente a propagação de cada um desses erros em amostras de ligas alumínio-urânio contendo até 21% U em peso, preparadas com alumínio 99,990% puro e urânio 99,9% puro. No presente trabalho procurou-se investigar e avaliar quantitativamente esses erros, considerando composições até 45% U em peso, e o grau de pureza dos materiais empregados na fabricação dessas ligas, já que os mesmos eram diferentes daqueles empregados no trabalho de Aronin e Klein.

Aplicando-se as equações deduzidas por Aronin e Klein, considerando-se as novas condições do presente estudo, pode-se avaliar quantitativamente os erros introduzidos pelos fatores citados anteriormente. Verificou-se, entre os fatores que introduzem erros, que a influência da variação na composição e densidade do UAl_4 , assim como a desconsideração do peso do ar, não afetavam a sensibilidade do método desenvolvido neste estudo. Contudo, os erros introduzidos pelos seguintes fatos: possibilidade de conter UAl_3 como fase de não-equilíbrio; presença de carbonetos de urânio; variação na densidade do alumínio metálico da liga— foram maiores do que aqueles verificados no método de Aronin e Klein. As causas do aumento do erro introduzido pelos fatores acima foram respectivamente:

1) Aronin e Klein deduziram as equações supondo que as únicas fases presentes eram o α Al e UAl_4 . No entanto, produziram-se no presente estudo, ligas com mais de 25% U em peso; portanto existia a possibilidade das amostras conterem uma certa quantidade da fase UAl_3 de não-equilíbrio (9,11,39,72). No presente

trabalho, assumiu-se o erro cometido na correlação análise-densidade quando uma fase única UAl_3 estivesse realmente presente e se considerasse anteriormente que estivesse na forma UAl_4 .

- 2) O efeito da presença de carbonetos de urânio seria importante nas ligas de alto teor de urânio, por causa da necessidade de elevar-se a temperatura de fundição para valores acima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e devido ao uso da técnica de refusões sucessivas. No presente trabalho foi admitida a pior hipótese, isto é, a presença de 1000 ppm de carbono na forma de UC.
- 3) O erro introduzido pela variação na densidade do alumínio metálico empregado na liga, depende de sua pureza. Neste trabalho foi assumido o pior caso, que seria a utilização de alumínio de pureza comercial.
- 4) Finalmente, o erro introduzido pela existência de porosidades ou cavidades internas na amostra ensaiada era inteiramente anulado, adotando-se o seguinte procedimento: retiravam-se amostras cúbicas dos lingotes solidificados, com aproximadamente 3 cm^3 , através de uma máquina tipo "Cut -off". Posteriormente as amostras eram colocadas num forno de mufla, por cerca de 20 minutos na temperatura de $500\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, eram retiradas do forno. Eram então compactadas a quente numa prensa "Buehler", reduzindo-se à metade a espessura original da amostra, com a finalidade de selar os vazios internos que eventualmente existissem. Procurando-se evitar a aderência das faces da amostra com as partes da prensa, aplicou-se uma fina camada anti-aderente de "Molykote HSC", fabricado pela "Dow Corning". A seguir as amostras eram lixadas até a lixa de 600 granas, lavadas em água destilada e acetona e, após completamente secas, iniciava-se a técnica experimental para

determinação da densidade. Constatou-se através de exames metalográficos a completa eliminação das porosidades após a compactação a quente.

Os erros introduzidos pelos fatores acima foram considerados como inerentes ao método. Estes erros sempre irão aparecer, independentemente da incerteza ou erro absoluto introduzido pela técnica experimental adotada na determinação da densidade. No presente trabalho verificou-se que, unicamente devido aos erros inerentes, a precisão do método seria de $\pm 0,4\%$ U em peso, no teor de urânio presente na amostra.

Fundamentalmente, a técnica experimental empregada neste estudo, consiste em determinar a densidade de amostras padronizadas, após serem compactadas, lixadas, lavadas com água destilada e acetona, e secas completamente. A determinação da densidade é realizada pela pesagem de amostras secas, ao ar, e pela pesagem hidrostática de amostras imersas em ciclohexano. O valor calculado para a densidade é introduzido na seguinte equação, deduzida a partir do diagrama de equilíbrio binário alumínio-urânio (fig.9):

$$x = 1,2408 - \frac{3,3502}{\rho} \quad \text{ou} \quad x = 1,2408 - 3,3502 v \quad (13)$$

onde:

x é o teor de urânio da amostra

ρ é a densidade da amostra (g/cm^3)

v é o volume específico da amostra (cm^3/g)

A técnica usada para determinação experimental da densidade, empregada neste trabalho, baseia-se no método descrito por Hidnert e Peffer⁽⁴⁹⁾, também utilizado por Aronin e Klein. Consiste na determinação do volume da amostra pela perda de peso no líquido. Assim, se o peso do ar é desconsiderado, a densidade é

dada por:

$$\rho = \rho_L \left(\frac{P_g}{P_g - P_L} \right) \quad \text{ou} \quad v = \frac{1}{\rho} = v_L \frac{(P_g - P_L)}{P_g} \quad (14)$$

onde:

ρ_L é a densidade do líquido de pesagem (g/cm^3)

v_L é o volume específico do líquido de pesagem (cm^3/g)

P_g é o peso da amostra no ar

P_L é o peso da amostra no líquido

Diferenciando a equação 14 em relação ao peso medido, temos a incerteza ou erro absoluto do método:

$$dv \leq 2 \frac{dP}{P_g} v_L \quad (15) \quad \text{ou} \quad dv \leq 2 \frac{dP}{V} v v_L \quad (16)$$

onde:

$$dP = dP_g = dP_L$$

dv é a incerteza ou erro absoluto na determinação do volume específico (cm^3/g)

dP é a diferencial do peso medido da amostra (g)

V é o volume da amostra (cm^3)

Experimentalmente, dP depende da sensibilidade da balança utilizada. No presente estudo, utilizou-se uma balança analítica "Mettler" com sensibilidade de 1 mg. O volume específico da amostra é dado em função do peso medido no ar e no líquido. O erro na medida do peso no ar é dado pela sensibilidade da balança, enquanto que o erro na medida do peso da amostra no líquido dependerá de certas precauções que devem ser consideradas. As seguintes medidas foram tomadas, no presente trabalho, para assegurar que o erro nas pesagens no líquido fosse da ordem daquele no ar, isto é, que a diferencial do peso medido da amostra no líquido fosse igual a 10^{-3} g:

1) Eliminação de vazios internos por compactação a quente, empre

gando-se a técnica descrita anteriormente.

- 2) Amostras compactadas, lixadas, lavadas e completamente secas foram pesadas ao ar e em seguida transferidas para um "Becker" de 50 ml contendo o líquido de pesagem. O "Becker" era imediatamente fechado para evitar a absorção de umidade no líquido pelo contato com o ar. Posteriormente, as amostras eram transferidas completamente molhadas para serem pesadas num suporte imerso num "Becker" de 150 ml, com líquido de pesagem. O suporte imerso no líquido foi suspenso por um fio fino ligado ao sistema da balança. Cuidados especiais foram tomados para que o fio de sustentação não fosse molhado acima da interface ar-líquido.
- 3) O líquido de pesagem e a amostra eram mantidos na mesma temperatura antes de cada pesagem, para evitar correntes de convecção, as quais poderiam afetar os resultados.
- 4) Considerando os erros inerentes ao método ($\pm 0,4\%$ U em peso), verificou-se que não havia necessidade de utilizar-se um líquido de pesagem de densidade conhecida com exatidão superior a $1/1000 \text{ g/cm}^3$ porque, conforme será mostrado à frente, o erro cometido na pesagem da amostra nesse líquido é da ordem de 10^{-3} g. Assim, seria possível utilizar-se um líquido orgânico, o que evitaria os problemas experimentais encontrados pelo uso da água, como líquido de pesagem, descritos no trabalho de Aronin e Klein ⁽⁵⁾. Na prática, seria necessário que o líquido orgânico apresentasse as seguintes propriedades: alta pureza; boa mobilidade; baixa tensão superficial; e baixa toxicidade. Entre os líquidos orgânicos apresentados na literatura (111,113), optou-se pelo ciclohexano porque apresentava as propriedades acima e era disponível no Centro de Metalurgia Nuclear. O ciclohexano escolhido tinha as seguintes caracte

rísticas: resíduo da ordem de 5×10^{-4} ; água após evaporação inferior a 5×10^{-3} ; e densidade a $25/4$ °C de $0,776 \text{ g/cm}^3$. A seguir, verificou-se o comportamento deste líquido na determinação da densidade de amostras de alumínio, com densidade dada na literatura (5,65), por meio da equação 14. Na tabela II, são comparados os valores encontrados para as densidades de amostras laminadas de alumínio 99,990% puro, com aquelas dadas na literatura. Verificou-se que o erro cometido na determinação da densidade era da ordem de 10^{-3} g/cm^3 . Tomou-se a precaução de antes de cada medida remover a camada de óxido da superfície da amostra de alumínio, através de decapagem numa mistura de soda e ácido nítrico. Tal camada poderia afetar os resultados. A amostra de liga alumínio-urânio de conteúdo mais alto, que foi ensaiada no presente estudo, tem mais de 65% da fase alumínio e densidade próxima do alumínio. Assim, o erro experimental na determinação da densidade das amostras de alumínio-urânio deverá ser aproximadamente igual aquele das amostras de alumínio.

- 5) A temperatura do ciclohexano foi medida com uma precisão de $1/4$ °C durante cada pesagem. Os valores para a densidade do líquido em temperaturas diferentes de $25/4$ °C foram calculados pela fórmula (111):

$$d_t = d_s + 10^{-3} \alpha(t-t_s) + 10^{-6} \beta(t-t_s)^2 + 10^{-9} \gamma(t-t_s)^3$$

(17). Nesta equação α , β e γ são constantes iguais a respectivamente -0,8879, -0,972 e -1,55. A densidade do líquido a 0 °C (d_s) foi determinada para fins de cálculo como sendo $0,7987807813 \text{ g/cm}^3$. A tabela III mostra os valores das densidades do líquido calculados na faixa de 15 a 30 °C, empregando-se essa fórmula.

- 6) A equação 13 foi deduzida supondo a densidade da amostra (ρ)

TABELA II

Comparação entre os valores encontrados para as densidades de amostras laminadas de alumínio 99,990% puro com valores dados na literatura. Fórmula usada:

$$\rho = \rho_L \left(\frac{P_g}{P_g - P_L} \right)$$

Temper. (°C)	ρ_L (g/cm ³)	P_g (g)	P_L (g)	Densidade calculada no ar (g/cm ³)	Densidade calculada no vácuo (g/cm ³)
25 ± 0,1	0,776000	3,198	2,279	2,70038	2,69735
25 ± 0,1	0,776000	3,198	2,279	2,70038	2,69735
23 ± 0,1	0,777864	3,198	2,277	2,70099	2,69802
19,7±0,1	0,780878	2,204	1,567	2,70181	2,69886
19,7±0,1	0,780878	2,204	1,567	2,70181	2,69886

Densidade Al 99,9% puro no vácuo (113) : $\rho_{20^\circ\text{C}} = 2,6989 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{25^\circ\text{C}} = 2,6978 \text{ g/cm}^3$

Densidade Al 99,9% ou 99,99% puro no ar (5) : $\rho_{25^\circ\text{C}} = 2,700 \text{ g/cm}^3$

Densidade Al comercialmente puro no ar : $\rho_{25^\circ\text{C}} = 2,71 \text{ g/cm}^3$

TABELA III

Densidades calculadas para o ciclohexano na faixa de 15 a 30°C.

A Fórmula usada: $d_t = \left[d_s + 10^{-3} \alpha (t-t_s) + 10^{-6} \beta (t-t_s)^2 + 10^{-9} \gamma (t-t_s)^3 \right]$
 Válida na faixa de 0 - 65°C.

$\alpha = -0,8879$

$\beta = -0,972$

$\gamma = -1,55$

$d_s = \text{densidade a } ^\circ\text{C} = 0,7987807813 \text{ g/cm}^3$

Temper. (°C)	Densidade (g/cm ³)	Temper. (°C)	Densidade (g/cm ³)	Temper. (°C)	Densidade (g/cm ³)	Temper. (°C)	Densidade (g/cm ³)
15,00	0,7852488	15,25	0,7850197	15,50	0,7847906	15,75	0,7845613
16,00	0,7843319	16,25	0,7841024	16,50	0,7838728	16,75	0,7836430
17,00	0,7834132	17,25	0,7831832	17,50	0,7829532	17,75	0,7827230
18,00	0,7824927	18,25	0,7822623	18,50	0,7820318	18,75	0,7818012
19,00	0,7815704	19,25	0,7813396	19,50	0,7811086	19,75	0,7808776
20,00	0,7806464	20,25	0,7804151	20,50	0,7801837	20,75	0,7799522
21,00	0,7797206	21,25	0,7794889	21,50	0,7792570	21,75	0,7790251
22,00	0,7787930	22,25	0,7785609	22,50	0,7783286	22,75	0,7780962
23,00	0,7778638	23,25	0,7776311	23,50	0,7773985	23,75	0,7771657
24,00	0,7769327	24,25	0,7766997	24,50	0,7764666	24,75	0,7762333
25,00	0,7760000	25,25	0,7757665	25,50	0,7755330	25,75	0,7752993
26,00	0,7750656	26,25	0,7748317	26,50	0,7745977	26,75	0,7743636
27,00	0,7741294	27,25	0,7738951	27,50	0,7736607	27,75	0,7734262
28,00	0,7731916	28,25	0,7729568	28,50	0,7727220	28,75	0,7724871
29,00	0,7722520	29,25	0,7720169	29,50	0,7717816	29,75	0,7715463
30,00	0,7713108	30,25	0,7710753	30,50	0,7708396	30,75	0,7706038
31,00	0,7703680	31,25	0,7701320	31,50	0,7698960	31,75	0,7696597
32,00	0,7694234						

a 25/4 °C. Portanto, o cálculo final da densidade das amostras de alumínio-urânio deveria ser ajustado à temperatura padrão de 25/4 °C, porque os ensaios eram realizados geralmente em temperaturas diferentes desta. Os ajustes na densidade das amostras para a temperatura de 25/4 °C foram efetuados através do coeficiente de expansão térmica volumétrico obtido na literatura, para ligas alumínio-urânio (88,117). Quando todas as precauções foram observadas, foi possível reproduzir o peso das amostras de alumínio-urânio no líquido com um erro de 1 mg.

A precisão do método é obtida em função da incerteza ou erro absoluto na determinação experimental do volume específico da amostra de alumínio-urânio. Portanto, diferenciando a equação 13, obtemos a precisão do método na determinação do teor de urânio presente na amostra:

$$dx = -3,35 dv \quad (18)$$

O erro absoluto na determinação do volume específico (dv) é obtido pela equação 16. Experimentalmente, $dP = 10^{-3}$ g; volume da amostra, $V \cong 2,5 \text{ cm}^3$; volume específico da amostra, $v = 0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, para uma liga com composição próxima a 30% U, em peso; e o volume específico do líquido utilizado, $v_L = 1,289 \text{ cm}^3/\text{g}$. Logo:

$$dv = 2 \frac{10^{-3}}{2,5} \times 0,3 \times 1,289 \cong 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}.$$

O valor da precisão do método foi obtido substituindo o valor de dv na equação 18:

$$dx = -3,35 dv = -3,35 \times 3 \times 10^{-4} < 0,002$$

Portanto o método é sensível às diferenças de $\pm 0,2\%$ U em peso. Levando-se em conta os erros inerentes vistos anterior

mente, a precisão do método na faixa de 15 a 45% U, é de $\pm 0,6\%$ U em peso.

A principal vantagem deste método de análises para o estudo de macrosegregação, consiste na possibilidade de determinar-se com relativa rapidez e facilidade, o teor de urânio contido em amostras tão grandes quanto 3 cm^3 e com uma precisão de $\pm 0,6\%$ U em peso, em ligas com composições tão altas quanto 45% U, em peso.

ENSAIOS METALOGRAFICOS

Foram efetuadas observações microscópicas e macroscópicas das estruturas obtidas nos lingotes solidificados. Em todas as amostras retiradas para análise do teor de urânio, realizavam-se observações microscópicas. As observações macroscópicas eram efetuadas com o objetivo de se analisarem as alterações de textura e do aspecto dos defeitos surgidos nas diferentes condições de fundição, a que foram submetidas as ligas. A observação da macroestrutura do material e dos defeitos foi feita no estado bruto de fusão e com ataque em uma solução aquosa de NaOH a 5%.

Para observação microscópica, a amostra era seccionada do lingote na posição desejada e embutida em baquelite. As amostras preparadas para análise do conteúdo de urânio por meio do microscópio eletrônico de varredura e do EDAX foram embutidas seis de cada vez, colocadas bem próximas uma das outras, para que a variação nos eixos X, Y e Z fosse mínima. Seguia-se com lixamento mecânico úmido, sucessivo, em lixas de carboneto de silício de 180, 320, 400 e 600 granas, após o que se fazia polimento com pasta de diamante de 6μ e 1μ de diâmetro médio. O ataque químico para observação microscópica era efetuado com uma solução de ácido fluorídrico a 1% (2). Este ataque também permitia, nas

ligas com composições acima de 30% U, diferenciar a fase UAl_3 da fase UAl_4 (9).

A documentação fotográfica foi obtida em banco metalográfico Leitz-MM5, com câmara Leica para filmes de 35 mm acoplada a um microscópio Leitz-Metallux. No microscópio eletrônico de varredura, a documentação fotográfica foi obtida com uma câmara Cambridge. No caso de microscopia eletrônica de varredura, observou-se as amostras sem ataque diferencial.

CAPITULO III - RESULTADOS

PREPARAÇÃO E TEXTURA DAS LIGAS

Verificou-se que, nos lingotes obtidos, houve tendência à formação de rechupe, do tipo daquele mostrado na figura 13, a apenas nas composições de liga menores do que 30% U. Este defeito localizava-se no montante e era provocado pela alta retração na solidificação das ligas consideradas. A superfície dos lingotes nessa faixa de composições apresentava-se isenta de porosidades, de trincas de contração e não revelava aparentemente sinais de oxidação do urânio devido a exposição ao ar.

No corpo dos lingotes notou-se a ocorrência de bôlhas de gás resultantes da absorção de hidrogênio durante a fusão. Os poros eram aproximadamente esféricos e localizavam-se por toda a peça fundida. Este fato indicava que os mesmos começavam a se formar desde os estágios iniciais da solidificação. Constatou-se um ligeiro aumento no número de poros no sentido das regiões superiores do lingote. Para atenuar este defeito tomou-se a precaução de se realizar três fusões repetidas, antes de cada vazamento. Contudo, este tratamento não eliminou completamente a formação de poros na peça fundida.

Os aspectos microestruturais obtidos e o modo da distribuição do urânio nas ligas com composições de 16% U e 19% U, preparadas por solidificação convencional no presente trabalho, haviam sido observados anteriormente, neste centro de pesquisa, por Ambrozio (2). Este autor realizou detalhado estudo sobre microestruturas de solidificação em lingotes de ligas com até 20% U. As análises químicas revelaram, em determinados casos, segregação inversa do urânio nesses lingotes. Ambrozio estudou as formas de crescimento das estruturas e a distribuição do urânio em lingo

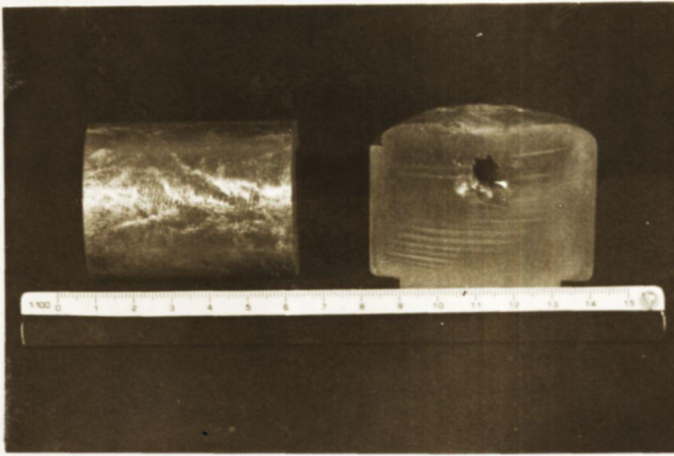


Fig. 13 -

Aspecto típico da macroestrutura para as composições de ligas com menos de 30% U.

Fig. 14 -

Região inferior do lingote obtido por vazamento sobre placa refrigerada. Dendritas de α orientadas com eutético interdendrítico que aparece escuro. Liga Al-17,5% U. Polimento eletrolítico.

Aumento: 50 X.
Ampliação: 3 X (2)

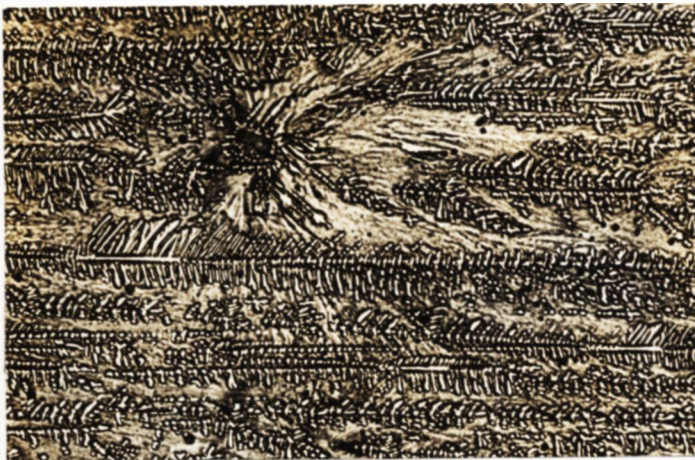
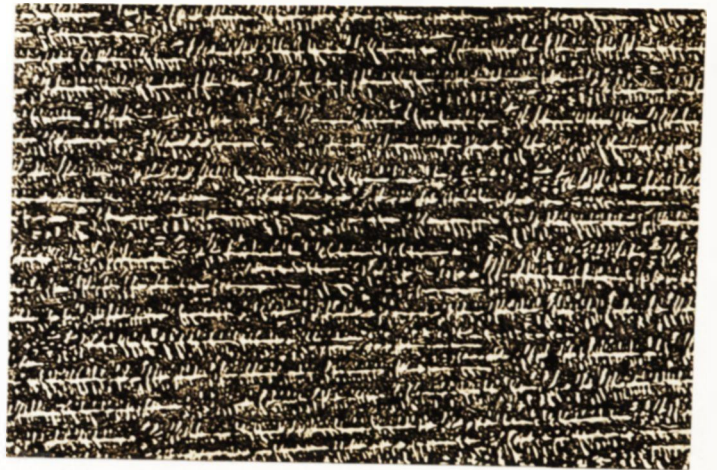


Fig. 15 -

Região intermediária do lingote obtido por vazamento sobre placa refrigerada. Dendritas de α mais grosseiras que as da figura 14. Note-se uma partícula de UA_{14} nucleada à frente da interface de crescimento. Liga Al-18% U. Polimento eletrolítico.

Aumento: 50 X.
Ampliação: 3 X (2)

Fig. 16 -

Região superior do lingote obtido por vazamento sobre placa refrigerada. Colônias eutéticas, com pequena área dendrítica entre as colônias.

Liga Al-19% U.

Ataque: HF a 1%.
Aumento: 50 X (2)



tes obtidos tanto por solidificação convencional como unidirecional.

A parte experimental do trabalho desenvolvido por Ambrozio, na caracterização das microestruturas de solidificação de ligas com até 20% U, será utilizada como referência básica no presente estudo de segregação do urânio.

Inicialmente, consideraram-se as microestruturas mostradas nas figuras 14, 15 e 16. Estas figuras mostram as texturas da região inferior, média e superior, respectivamente, de uma secção longitudinal de um lingote vazado numa lingoteira pré-aquecida a 800 °C. Esta lingoteira foi resfriada sobre base constituída por uma camisa d'água de cobre. As análises químicas obtidas nas três regiões observadas, apresentaram teores médios de 17,5% U, 18,0% U e 18,9% U, respectivamente. A região superior deste lingote não apresentou direcionalidade de crescimento, indicando certa influência de retirada de calor pelas paredes do molde.

As figuras 17 e 18 mostram a diferença de estrutura entre a região externa e a central de um lingote obtido por solidificação convencional. Estas regiões apresentaram teores de 19% U e 20% U, respectivamente. Na região externa observa-se a presença de áreas eutéticas e de poucas partículas de UAl_4 . Notou-se em alguns locais, junto à superfície do lingote, pequenas áreas com dendritas de fase α . Na região central observou-se dendritas de α , envolvendo o UAl_4 e uma pequena quantidade de eutético.

A figura 19 mostra uma secção transversal de uma liga obtida com velocidade de crescimento de 4 cm/h. Esta região apresentou um teor de 16% U. O UAl_4 se apresenta com uma forma de losango inacabado e é totalmente envolvido pela fase α . O eutético apresenta-se como partículas de UAl_4 em matriz da fase α (eutéti

Fig. 17 -

Região externa do lingote ,
mostrando a morfologia eutética
num corte transversal.

Liga Al-19% U.

Ataque: HF a 1%.

Aumento: 500 X.

Ampliação: 3,5 X (2)

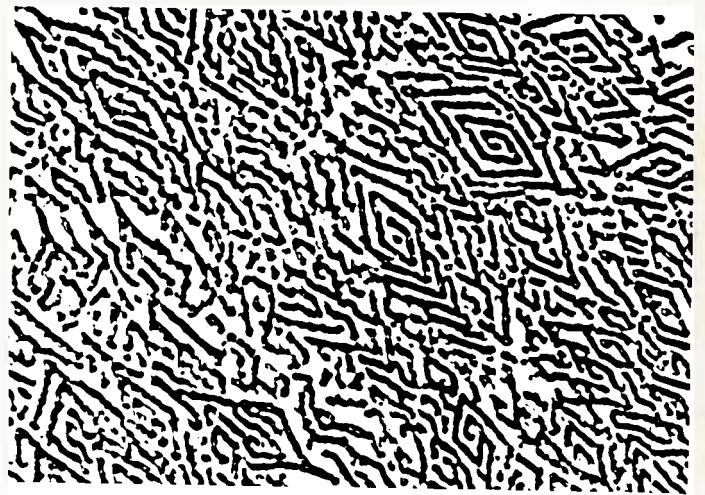


Fig. 18 -

Região central do lingote ,
apresentando partículas de UAl_4 ,
dendritas de α e eutético inter-
dendrítico.

Liga Al-20% U.

Polimento eletrolítico.

Aumento: 200 X.

Ampliação: 2,5 X (2)

Fig. 19 -

Secção transversal de liga
hipereutética solidificada uni-
direcionalmente, mostrando a
morfologia do UAl_4 proeutético.
R = 4 cm/h. Liga Al-16% U.
Polimento eletrolítico.

Aumento: 200 X.

Ampliação: 3,5 X (2)

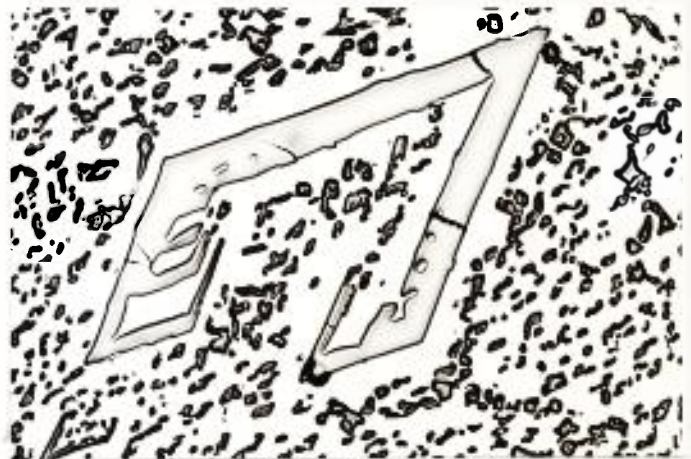


Fig. 20 -

Secção transversal de estru-
tura eutética em solidificação u-
nidirecional. R = 27 cm/h.

Liga Al-15,5% U.

Polimento eletrolítico.

Aumento: 500 X

Ampliação: 3,5 X (2)

co globular).

A figura 20 mostra uma secção transversal de uma liga obtida com velocidade de crescimento de 27 cm/h. Essa região apresentou um teor de 15,5% U. A figura mostra agrupamentos formados por plaquetas e glóbulos de UAl_4 em matriz da fase α . O eutético se apresenta finamente dividido nessa micrografia.

A figura 21 mostra a estrutura de plaquetas e glóbulos de UAl_4 em matriz da fase α , obtida com velocidade de crescimento de 4 cm/h. Esta região apresentou um teor de 13,8% U.

A figura 22 mostra um caso em que as dendritas de α eram tão numerosas, que atravessavam totalmente as colônias eutéticas. Esta região apresentou um teor de 19% U. A colônia eutética mostra uma pequena partícula de UAl_4 no seu centro, de onde se irradiam as dendritas da fase α . Esta colônia está delimitada por uma outra colônia eutética e por uma estrutura dendrítica, originada na superfície do lingote obtido por solidificação convencional.

As figuras 23 e 24 mostram os aspectos da fase α dendrítica, na região de colônias eutéticas. Estas regiões apresentaram um teor de 19% U. A figura 23 mostra a fase α dendrítica em várias regiões da colônia eutética e a figura 24 mostra uma região dendrítica entre colônias.

A figura 25 mostra a microestrutura de uma secção transversal de uma liga com 13,4% U, obtida com uma velocidade de crescimento bastante baixa (4 cm/h). Mesmo nessa velocidade existe uma pequena quantidade de dendritas de α ao lado do eutético.

A figura 26 mostra as mudanças na estrutura de uma liga hipereutética solidificada unidirecionalmente com uma velocidade inicial de 4 cm/h. Vê-se de um lado da micrografia uma estrutura



Fig. 21 -

Secção transversal, mostrando os agrupamentos formados por plaquetas e glóbulos. $R = 4 \text{ cm/h}$. Liga Al-13,8% U. Polimento eletrolítico. Aumento: 500 X. Ampliação: 2,5 X ⁽²⁾.

Fig. 22 -

Colônia eutética mostrando que as dendritas de α atravessam a colônia.

Liga Al-19% U.

Ataque HF a 1%.

Aumento: 100 X.

Ampliação: 3,5 X ⁽²⁾.

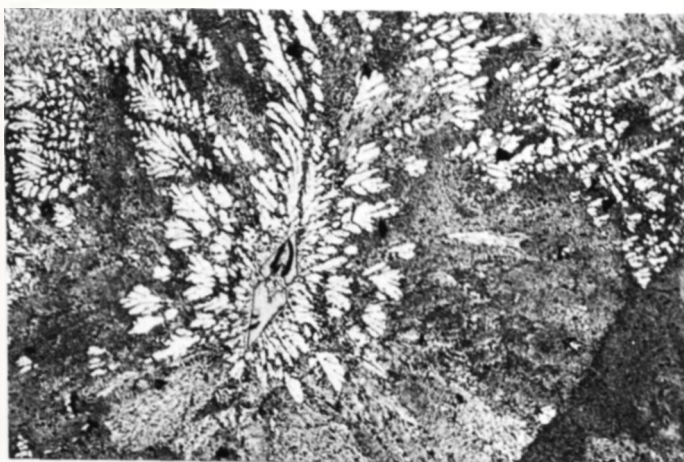


Fig. 23 -

Colônia eutética apresentando partícula de UA_{14} no seu centro. Observa-se também dendritas de α envolvendo o UA_{14} .

Liga Al-19% U.

Ataque HF a 1%.

Aumento: 200 X.

Ampliação: 3,5 X ⁽²⁾.

Fig. 24 -

Região dendrítica entre as colônias eutéticas.

Liga Al-19% U.

Ataque HF a 1%.

Aumento: 200 X.

Ampliação: 2,5 X ⁽²⁾.



eutética grosseira com partículas da fase proeutética UAl_4 e no extremo oposto, uma estrutura dendrítica. Na transição entre as duas regiões existe uma faixa com eutético mais fino e uma partícula de UAl_4 que se formou à frente da interface geral de crescimento. A variação de velocidade não foi abrupta.

Para composições de liga da ordem de 30% U, as microestruturas apresentaram características que as distinguem das ligas com composições menores do que 20% U. Observou-se na estrutura dessas ligas, junto às faces refrigeradas, a fase UAl_3 envolvida por fases mais claras (UAl_4 e eutético) (fig.27). Boucher (9) obteve nas ligas Al-35% U compostos intermetálicos apresentando tanto a fase α dendrítica como a fase UAl_4 envolvendo cristais primários de UAl_3 . Branfitt e Leighly (11) também observaram dendritas de α crescendo a partir de um composto intermetálico com forma cúbica, nas regiões próximas a base refrigerada de lingotes de ligas Al-30% U.

O exame metalográfico de uma secção transversal, próxima ao topo dos lingotes estudados, mostrava três zonas:

- a) Junto às faces refrigeradas, constatou-se a presença de dendritas de UAl_3 bastante irregulares, as quais geralmente estavam envolvidas por uma fase mais clara de UAl_4 (fig.27). Notou-se ainda, a presença de dendritas com tendência para o crescimento mais facetado, conforme mostrado nas figuras 28 e 29. Também pode ser observado na figura 27, o crescimento orientado de partículas da fase proeutética UAl_4 na forma de losangos inacabados. Nesta figura, verifica-se que as dendritas de UAl_4 podem nuclear e crescer diretamente das dendritas de UAl_3 .
- b) Entre o centro do lingote e a região anterior, observou-se uma estrutura praticamente composta por dendritas de UAl_4 numa

Fig. 25 -

Secção transversal de liga de composição quase eutética, mostrando a morfologia dendrítica.

$R = 4 \text{ cm/h.}$

Liga Al-13% U.

Polimento eletrolítico.

Aumento: 100 X.

Ampliação: $3,5 \times^{(2)}$.

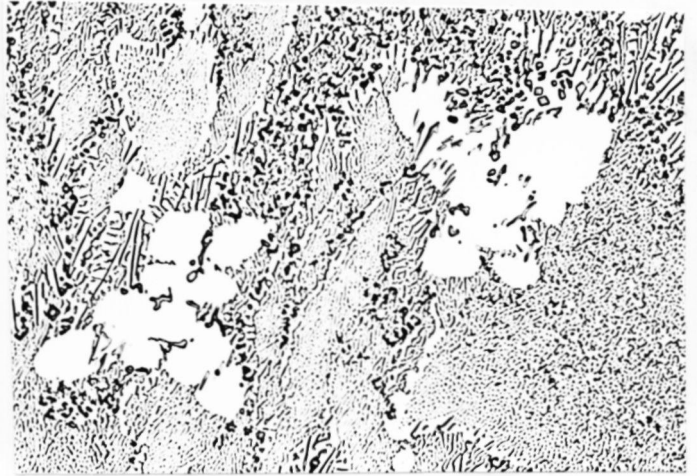


Fig. 26 -

Mudança de estrutura para liga hipereutética ao ser aumentada a velocidade de crescimento em solidificação unidirecional.

Velocidade anterior à mudança : $R = 4 \text{ cm/h.}$ Liga Al-16% U.

Ataque HF a 1%.

Aumento: $30 \times^{(2)}$.

Fig. 27 -

Região externa do lingote, mostrando dendritas irregulares de UAl_3 (fase escura) + UAl_4 . Nota-se também cadeias de partículas da fase proeutética UAl_4 na forma de losangos. Liga Al-27% U. Ataque HF a 1%. Aumento : 40 X . Ampliação: $3,5 \times$.

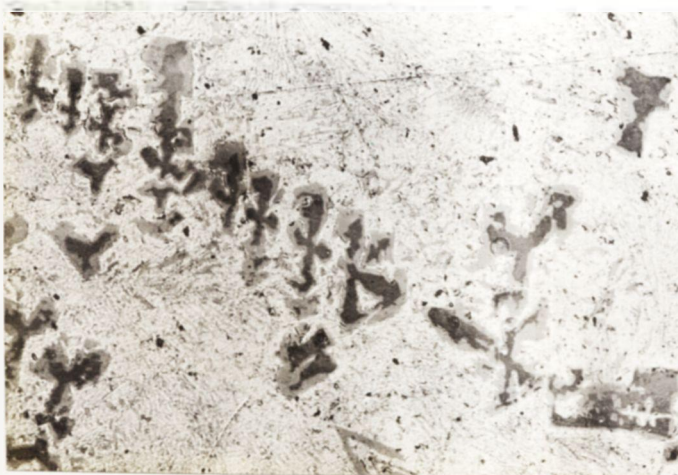
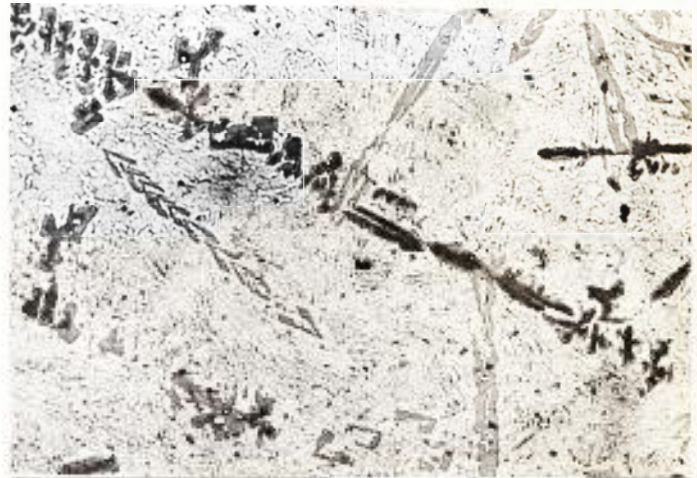


Fig. 28 -

Região externa, próxima ao topo do lingote, apresentando dendritas menos irregulares. Nota-se a tendência das partículas apresentarem-se na forma de cruz de malta. Liga Al-27% U . Ataque HF a 1%. Aumento: 80 X . Ampliação: $3 \times$.

matriz eutética (fig.30).

c) No centro, obteve-se a estrutura característica das ligas resfriadas com maiores velocidades, isto é, grande quantidade de partículas de UAl_4 (figs.31 e 32).

Para composições de liga da ordem de 45% U, obteve-se partículas com forma cúbica em todas as regiões do lingote. Na região externa, observou-se grande quantidade de dendritas com aspecto não-singular característico da fase UAl_3 dendrítica (fig. 33). Porém, não foi constatada a formação de dendritas de partículas com forma de losango, conforme verificado nas ligas com composições da ordem de 30% U. Também não foi observada dendrita de UAl_4 crescendo a partir de dendrita de UAl_3 .

Próximo as zonas centrais, na metade superior do lingote, obteve-se uma estrutura bastante diferente daquelas verificadas junto às faces refrigeradas ou nas regiões inferiores do lingote. Observou-se ainda que as partículas apresentavam-se numa matriz eutética globular (figs.34 e 35). O eutético nestas regiões, para estas composições de liga, apresentava a tendência de ocorrer com esta morfologia. A microestrutura mostrada na figura 35 também revela um excesso de porosidade, geralmente encontrado nessas regiões.

Algumas partículas cúbicas apresentavam várias fissuras internas, conforme mostrado na figura 36. As partículas, nesta micrografia, devem indicar uma transformação quase completa no estado sólido da fase UAl_3 para UAl_4 . As fissuras poderiam ser o resultado do aumento de volume do composto intermetálico (9).

Tendo em vista os resultados obtidos, programou-se uma série de fusões, para verificação qualitativa da influência da velocidade de resfriamento sobre a estrutura e a distribuição



Fig. 29 -

Região externa, próxima ao topo do lingote, mostrando o crescimento de fases primárias com as bordas recortadas na forma de pontas de flecha. Liga Al-27% U.

Ataque HF a 1%

Aumento: 80 X.

Ampliação: 3 X.

Fig. 30 -

Região intermediária, próxima ao topo do lingote, apresentando uma estrutura composta apenas de dendritas de $UA1_4$.

Liga Al-28% U.

Ataque HF a 1%

Aumento: 80 X.

Ampliação: 3 X.

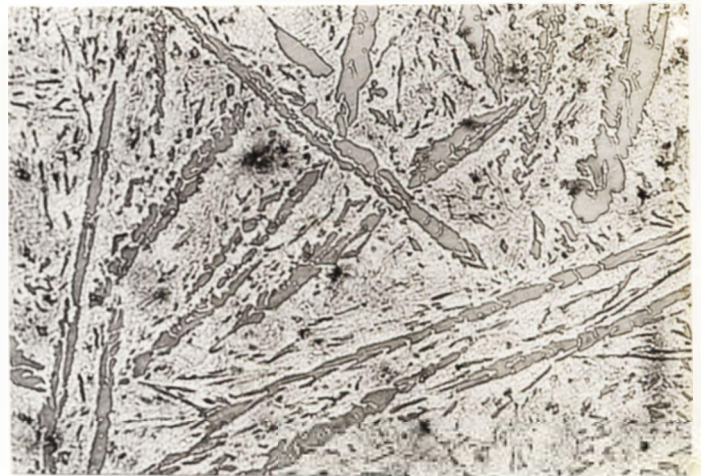


Fig. 31 -

Região central, próxima ao topo do lingote, revelando grande quantidade de $UA1_4$ primário.

Liga Al-30% U.

Ataque HF a 1%.

Aumento: 80 X.

Ampliação: 3 X.

Fig. 32 -

Mesmo local da figura anterior, observando no microscópio eletrônico de varredura. Os pontos claros representam as particulas de $UA1_4$.

Liga Al-29,7% U.

Aumento: 50 X.

Ampliação: 2,3 X.

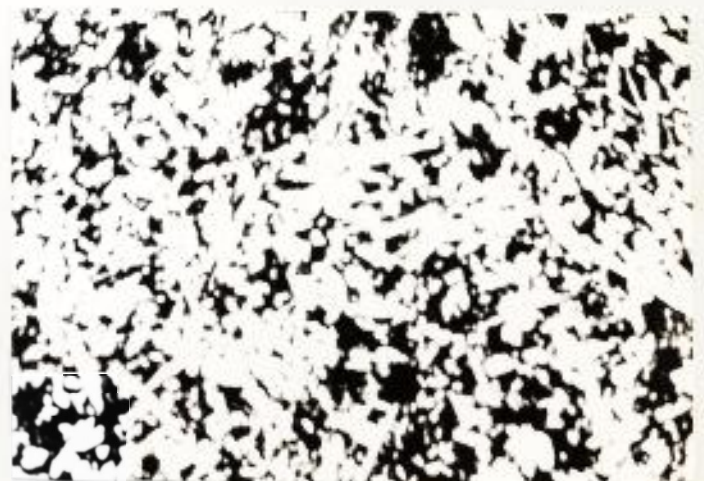


Fig. 33 -

Região externa, próxima ao topo do lingote, apresentando o aspecto não-singular característico das dendritas de UAl_3 , obtido nas ligas com alto conteúdo de urânio. Liga Al-43% U. Ataque HF a 1%. Aumento: 80 X. Ampliação: 2,3 X.

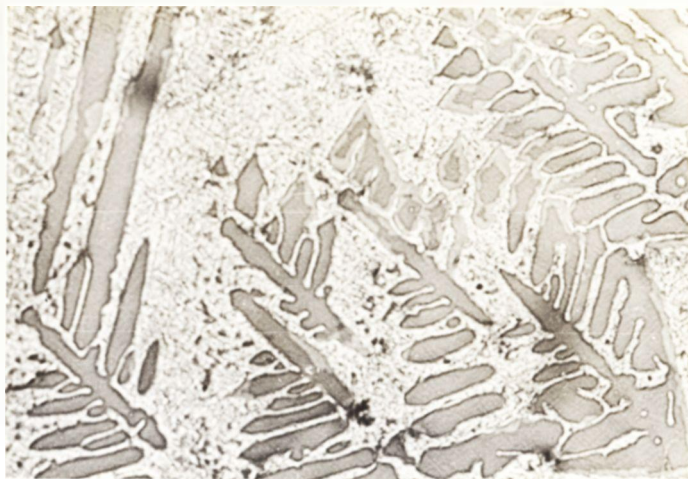


Fig. 34 -

Região intermediária, próxima ao topo do lingote, revelando partículas cúbicas irregulares numa matriz eutética globular. Liga Al-48% U. Ataque KOH a 40%. Aumento: 80 X. Ampliação: 3 X.

Fig. 35 -

Região central, próxima ao topo do lingote, mostrando grandes partículas cúbicas. Nota-se o excesso de porosidade na matriz. Liga Al-49% U. Ataque HF a 1%. Aumento: 80 X. Ampliação: 3,5 X.

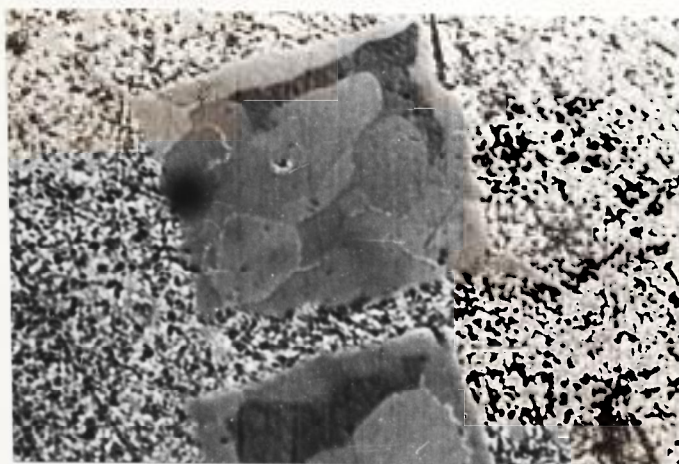
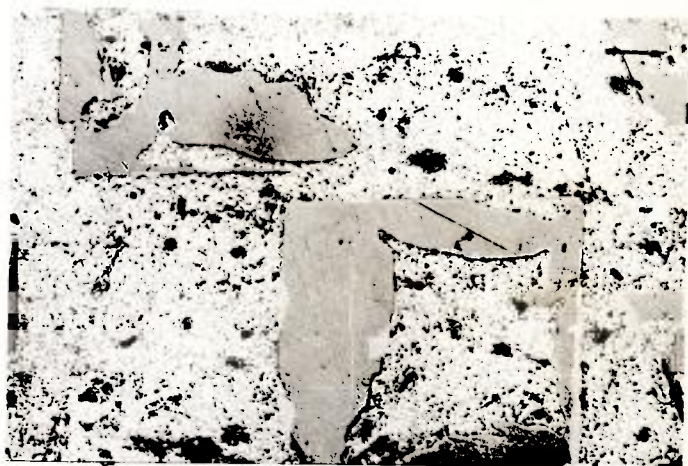


Fig. 36 -

Região interdendrítica próxima a superfície do lingote, mostrando cubos menores do que aqueles da figura anterior, com várias fissuras internas, e indicando uma transformação quase completa da fase UAl_3 para UAl_4 . Liga Al-43% U. Ataque HF a 1%. Aumento: 400 X. Ampliação: 3,5 X.

de soluto de uma liga com a composição pretendida de 30% U em peso.

Com esta finalidade, obteve-se dois lingotes por vazamento em moldes pré-aquecidos a 300 °C e 600 °C. Os lingotes obtidos tinham aproximadamente as dimensões indicadas na figura 10. Assim, a medida que se distanciasse da base e das faces refrigeradas, obter-se-iam velocidades de resfriamento decrescentes. Os exames metalográficos em secções transversais da região inferior, intermediária e superior dos dois lingotes, revelaram microestruturas semelhantes àquelas descritas anteriormente, para as composições de 30% U. As análises do teor de urânio nessas três regiões, ao longo do eixo térmico e junto à superfície dos dois lingotes, revelaram diferentes modos de distribuição do urânio. O aspecto da macroestrutura do lingote obtido no molde aquecido a 300 °C (fig.37), foi completamente alterado quando vazado no molde pré-aquecido a 600 °C (fig.38). Na região inferior do lingote obtido com maior velocidade de resfriamento (molde pré-aquecido a 300 °C), a análise micrográfica, feita através do microscópio eletrônico sem ataque diferencial profundo, apresentou a estrutura dendrítica (UAl₃/UAl₄) mostrada na figura 39. Os teores de urânio das ligas, no centro e junto à superfície, eram aproximadamente iguais a 26% U. No lingote obtido com menor velocidade de resfriamento, observou-se que havia uma diferença entre a região externa e a central. Na região central, o aspecto da microestrutura era aquele mostrado na figura 40. O teor de urânio nesta região era 27,6% U. A região externa apresentava estrutura e composição semelhantes aquelas da região inferior do lingote obtido com maior velocidade de resfriamento (fig.39).

Na região superior do lingote obtido com maior velocidade de resfriamento notou-se ao se distanciar da superfície uma



Fig. 37 -

Macroestrutura típica da secção transversal da região superior dos lingotes de alto conteúdo de urânio, obtido nos moldes pré-aquecidos até 350°C.

Ataque HF a 1%.

Aumento: 1,5 X.

Fig. 38 -

Macroestrutura típica da secção transversal da região superior dos lingotes de alto conteúdo de urânio, obtido nos moldes pré-aquecidos acima de 600°C.

Ataque HF a 1%.

Aumento: 1,2 X.

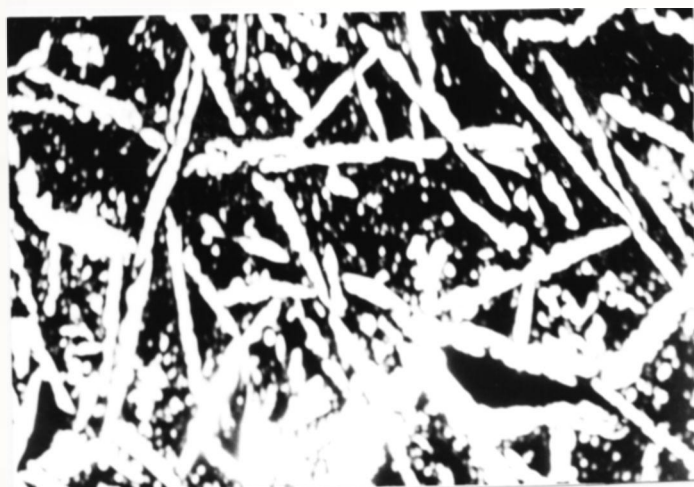
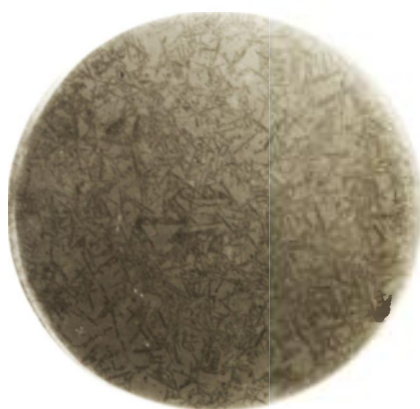
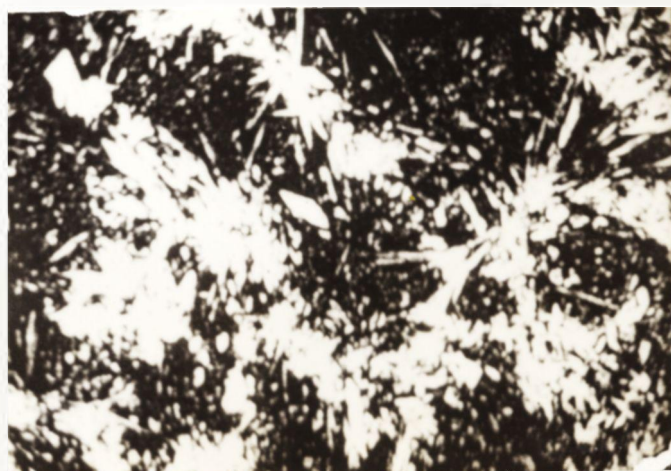


Fig. 39 -

Aspecto da estrutura observada na região inferior e próximas às faces refrigeradas do lingote, obtido no molde pré-aquecido a 300°C, através do microscópio eletrônico de varredura. Liga Al-26% U. Aumento: 50 X. Ampliação: 2,5 X.

Fig. 40 -

Aspecto da estrutura observada próximo ao eixo central do lingote, obtido no molde pré-aquecido a 600°C, através do microscópio eletrônico de varredura. Liga Al-27,6% U. Aumento: 50 X. Ampliação: 2,3 X.



nítida mudança no aspecto estrutural e na composição do urânio. Esta mudança pode ser constatada comparando-se o aspecto da figura 39, obtida junto à superfície, com aquela mostrada no centro do lingote (fig.32). A composição de urânio da liga passava respectivamente de 26,8% U, junto à superfície, para 29,7% U, na região central do topo do lingote.

Verifica-se na figura 32 grande quantidade de partículas primárias de UAl_4 . Este tipo de ocorrência também havia sido constatado nas ligas com menores conteúdos de urânio, resfriadas em condições semelhantes (fig.18). Todavia, as ligas obtidas em moldes pré-aquecidos a mais de 600 °C não apresentaram este tipo de estrutura na região central do lingote. O aspecto microestrutural da região central era semelhante aquele mostrado na figura 40. Na região externa, verificou-se a ocorrência de uma estrutura dendrítica grosseira, conforme mostrado na figura 41. A composição de urânio da liga passava respectivamente de 26,0% U, na região central, para 28,0% U, na superfície do lingote. Portanto, nota-se nesta região, que a modo de distribuição do urânio era exatamente o oposto daquele determinado no lingote preparado com maior velocidade de resfriamento.

Como era esperado, as ligas de 45% U apresentaram dificuldades na sua preparação, devido a alta afinidade pelo hidrogênio e o largo intervalo entre as temperaturas "liquidus" e "solidus".

A rejeição do hidrogênio, durante a solidificação, provocava uma zona extremamente porosa nas últimas regiões a solidificar dos lingotes. A figura 42 mostra esta zona, no topo do lingote, e uma secção da superfície externa do lingote, após um único ciclo de fusão. Notou-se que a superfície externa era áspera, facilmente identificada pelos sinais de oxidação do urânio devi

Fig. 41 -

Região externa, próxima do topo do lingote obtido no molde pré-aquecido a 600°C, observada através do microscópio eletrônico de varredura. Nota-se uma estrutura dendrítica grosseira. Liga Al-28% U. Aumento: 50 X. Ampliação: 2 X.

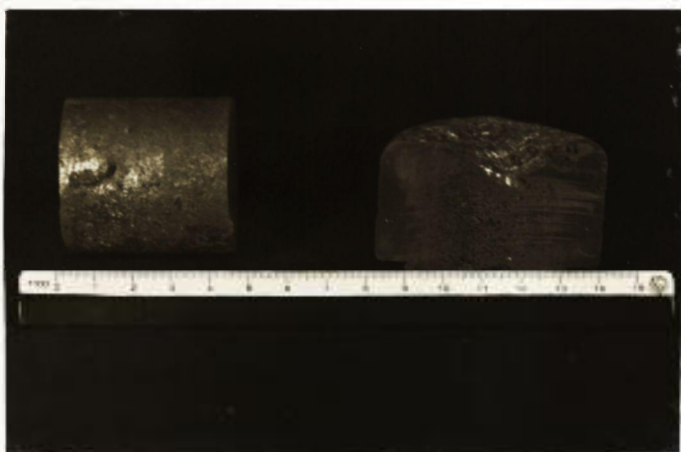
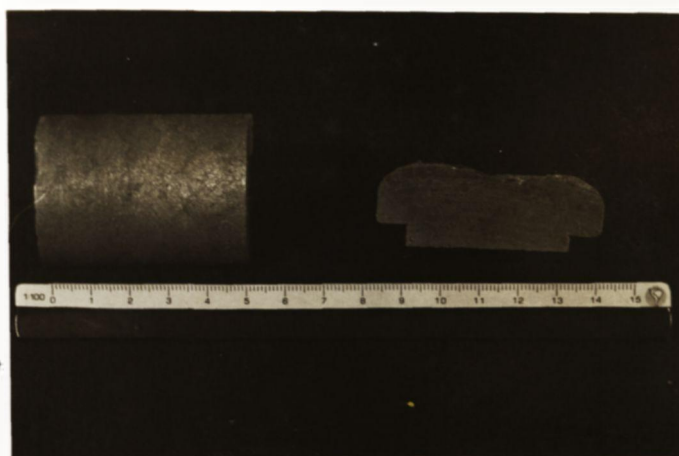


Fig. 42 -

Aspecto típico da macroestrutura obtida nas ligas Al-45% U com apenas uma fusão.

Fig. 43 -

Aspecto típico da macroestrutura obtida nas ligas Al-45% U após 5 refusões repetidas. Nota-se a inexistência de defeitos superficiais ou de macrocavidades de contração no interior do montante.



do a exposição ao ar e, em determinados casos, apresentava porosidades. Contudo, geralmente, as porosidades internas não atingiam a superfície do lingote. Elas localizavam-se principalmente na região central do topo do lingote, assumindo uma distribuição aproximadamente em "V". O exame microscópico revelou que as porosidades, às vezes, possuíam contornos recortados e delineados pelos braços de dendrita.

As ligas com composição de 45% U apresentaram trincas de contração. Verificou-se que este defeito era promovido tanto pela redução na velocidade de resfriamento como por altas temperaturas de superaquecimento. Nessa composição de liga não ocorreu a formação de rechupe como aquele verificado nas ligas de baixo teor de urânio. Contudo, nas regiões superiores do lingote, ocorria uma extensa zona de porosidade. Nos estágios iniciais da solidificação a superfície do metal no topo do montante permanecia plana. A medida que a solidificação prosseguia, esta superfície curvava-se para baixo. As porosidades presentes no topo do lingote, acompanhavam esta curvatura. Esta forma de rechupe na superfície poderia indicar baixos gradientes verticais durante a solidificação do metal no montante. Observou-se que no centro do montante havia um excesso de poros e na região externa não ocorriam defeitos grosseiros.

Investigou-se o efeito das refusões sucessivas sobre as porosidades. Verificou-se que após cinco fusões repetidas este defeito era bastante reduzido. Observa-se na figura 43, que a superfície do lingote após a série de fusões era lisa, isenta de porosidades e revelava sinais de oxidação do urânio. No montante do lingote, praticamente desapareceram os defeitos grosseiros. Contudo, as microporosidades interiores não foram completamente eliminadas, conforme foi visto na figura 35.

Na preparação dessas ligas, foi necessário um longo tempo para se atingir o equilíbrio no estado líquido, durante a primeira fusão da liga. O alto conteúdo de urânio da liga e a persistência de partículas intermetálicas com alto ponto de fusão (UAl_3), deveriam ser os responsáveis por este fenômeno. No entanto, após a primeira fusão, tempos de homogeneização de 10 a 15 minutos, eram suficientes.

Verificou-se na fundição dessas ligas que os lingotes obtidos, sem conveniente agitação e sondagem da homogeneidade do urânio, poderiam apresentar uma distribuição bastante heterogênea do urânio, ao longo do lingote, ou então serem demasiadamente empobrecidos neste elemento. Quando ocorria este último caso, nas paredes do cadinho ficava aderida uma camada de liga com alto conteúdo de urânio. Esta ocorrência era facilmente identificada, visto que a superfície do lingote deixava de apresentar sinais de oxidação do urânio devido a exposição ao ar.

ANÁLISES

Foram efetuadas análises do conteúdo de urânio de amostras retiradas da macroestrutura solidificada dos lingotes, segundo os esquemas de amostragem indicados nas figuras 10, 11 e 12. Os métodos de análises, descritos anteriormente, foram utilizados na determinação dos índices de segregação macroscópica do urânio ao longo dos lingotes. Procurou-se efetuar análises químicas e de densidade, para determinação do conteúdo de urânio em quantidades de liga com aproximadamente $2,5 \text{ cm}^3$.

As figuras 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51 e 52, mostram os gráficos da distribuição do urânio obtidos pela determinação dos índices de macrosegregação em amostras retiradas de lingotes preparados sob diferentes condições de fundição. Foi assumido nes

ses gráficos, que os teores de urânio entre dois pontos de análises, se distribuíam linearmente.

Inicialmente foram preparadas ligas com composições de 16,15% U, 18,65% U, 30% U e 45% U, empregando-se moldes com diferentes geometrias. Com esta série de fusões, procurava-se determinar o modo de segregação do urânio, em função da composição da liga e em função da geometria do molde.

As figuras 44, 45 e as linhas contínuas das figuras 46 e 47, mostram a distribuição do urânio nos lingotes preparados nessa série de fusões. As análises do conteúdo de urânio foram feitas ao longo do eixo central (eixo térmico) do lingote. Em todas as figuras observou-se que os teores de urânio das amostras aumentavam da base para a região superior do lingote. No topo da peça fundida, foi sempre verificado um gradiente de urânio positivo. O teor médio de urânio na região superior do lingote, era sempre maior do que a concentração média da liga. A intensidade do gradiente de urânio aumentava a medida que a composição da liga se afastava da eutética.

A preparação de ligas, em moldes de diferentes tamanhos, não modificou este modo de distribuição do urânio conforme mostrado pelas figuras 44 e 45. Nessas figuras, observa-se que os teores de urânio nos topos dos lingotes eram semelhantes, para uma dada composição de liga, independentemente da altura do molde. Portanto, nos lingotes com altura menor do que aquele da figura 44, tornou-se mais fácil notar a segregação inversa do urânio (fig.45).

As experiências que se seguiram admitiam que a técnica usual de fundição de ligas Al-U, conduzia inteiramente ou parcialmente a segregação inversa do urânio.

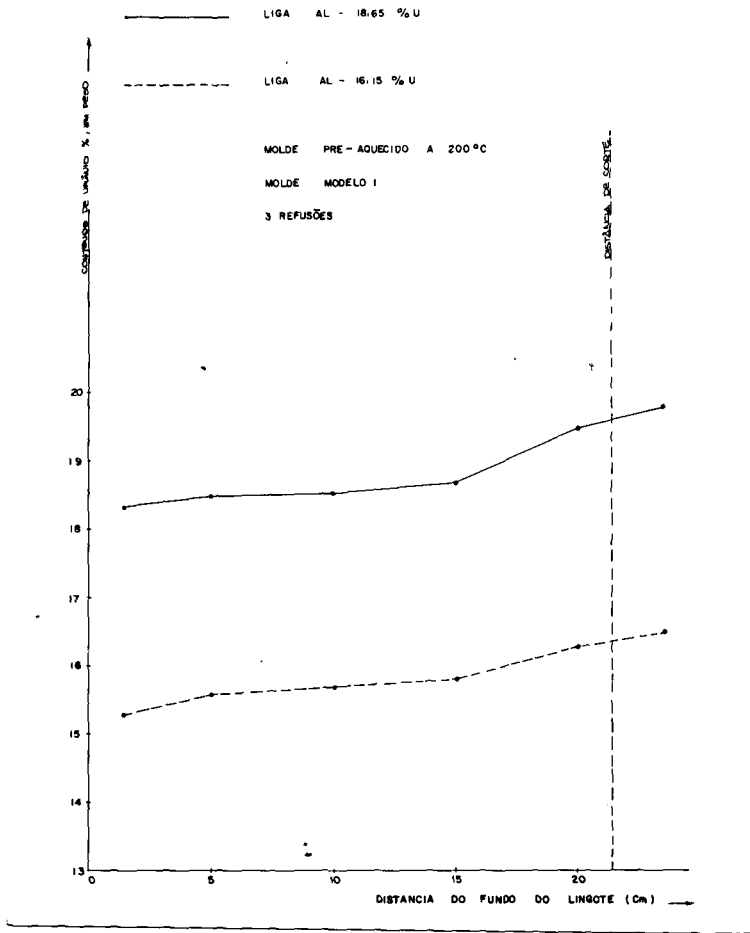
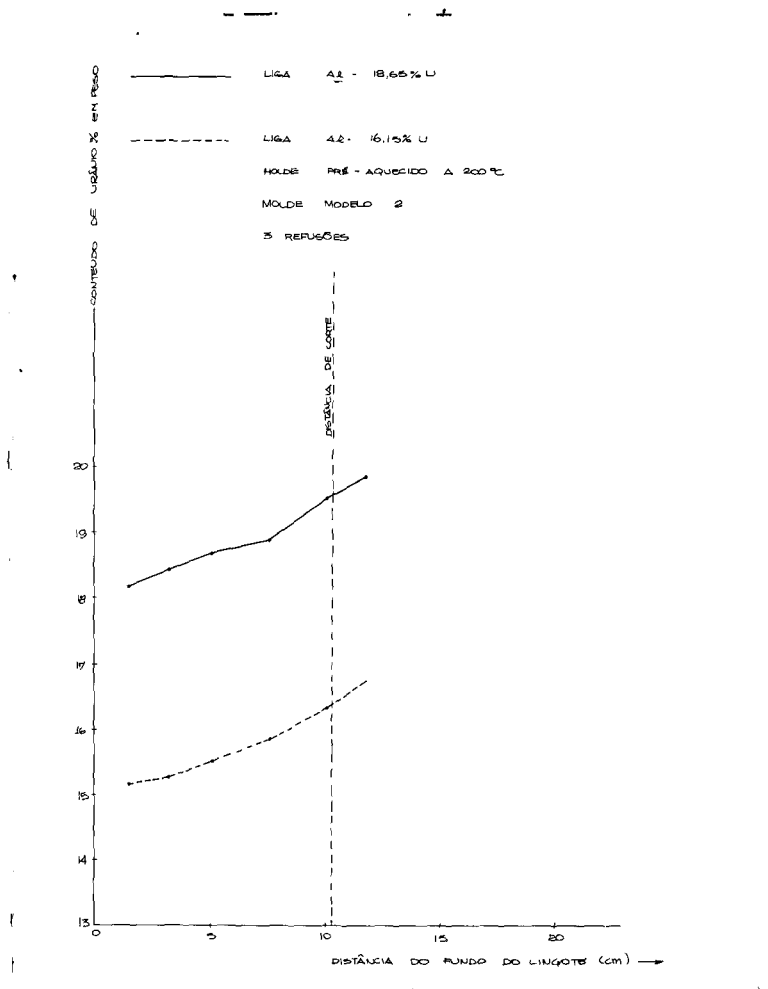


Fig. 44 -

Segregação vertical do urânio para composições de liga da ordem de 16,15% U e 18,65% U.

Fig. 45 -

Efeito do tamanho do molde sobre a segregação vertical do urânio nas ligas Al-16,15% U e Al-18,65% U.



Tendo em vista os resultados obtidos, programou-se duas séries de experiências para verificação qualitativa da influência da velocidade de resfriamento sobre a segregação do urânio nas ligas Al-30% U e Al-45% U.

O efeito da velocidade de resfriamento foi investigado utilizando-se moldes pré-aquecidos nas seguintes temperaturas: 250-350 °C; 600-650 °C e 1000-1200 °C. As temperaturas de vazamento eram, aproximadamente, 50 °C acima da linha "liquidus". As figuras 46, 47, 48 e 49 mostram os resultados obtidos nestas duas séries de experiências. Os dados indicados nos gráficos revelaram que os lingotes preparados em moldes pré-aquecidos a mais de 600 °C, podem desenvolver segregação normal ou aleatória do urânio. As linhas tracejadas das figuras 48 e 49, indicam segregação normal do urânio nas regiões superiores dos lingotes. A segregação normal, nestas regiões, era relativamente pronunciada. No entanto, ao longo do eixo central (figs. 46 e 47), observou-se uma tendência de ocorrer segregação normal pouco intensa. Notou-se ainda, que a distribuição do urânio tornava-se relativamente mais uniforme do que aquela verificada para a liga obtida no molde pré-aquecido a 300 °C. Na região inferior, observou-se uma distribuição horizontal do urânio aproximadamente uniforme e, em outros casos, a formação de segregação inversa não muito pronunciada (figs. 48 e 49).

Quando a velocidade de resfriamento era suficientemente lenta, obteve-se a deposição de partículas enriquecidas de soluto, conforme mostrado pela linha traço-ponto da figura 46. Neste caso, a segregação vertical (ao longo do eixo central) tornava-se muito intensa.

Observou-se, nos lingotes preparados pela técnica usual de fundição, a tendência das ligas com composição de 45% U apre

Fig. 46 -

Efeito da velocidade de resfriamento sobre a segregação vertical do urânio na liga Al-30% U.

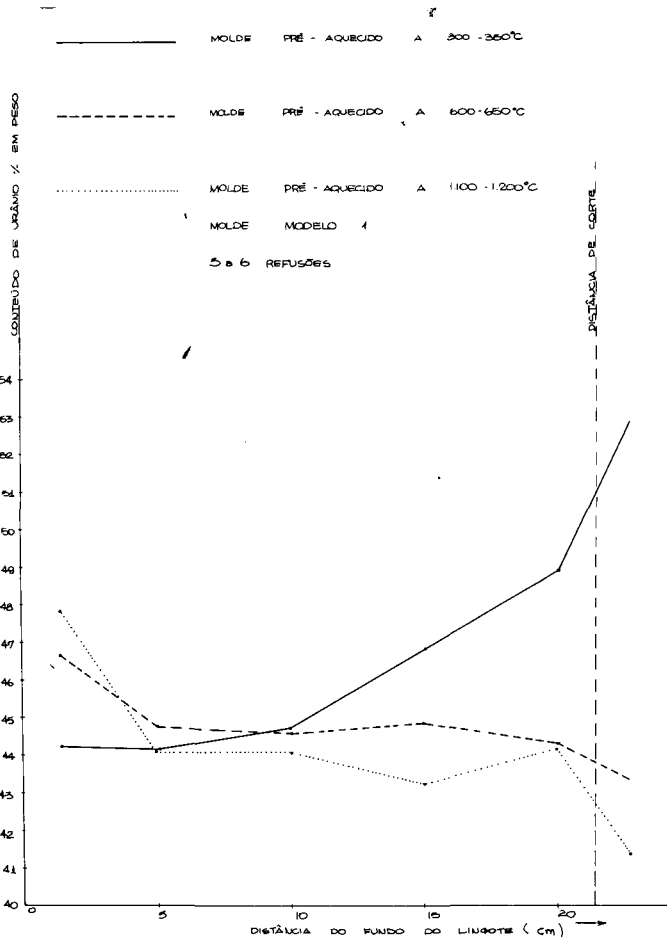
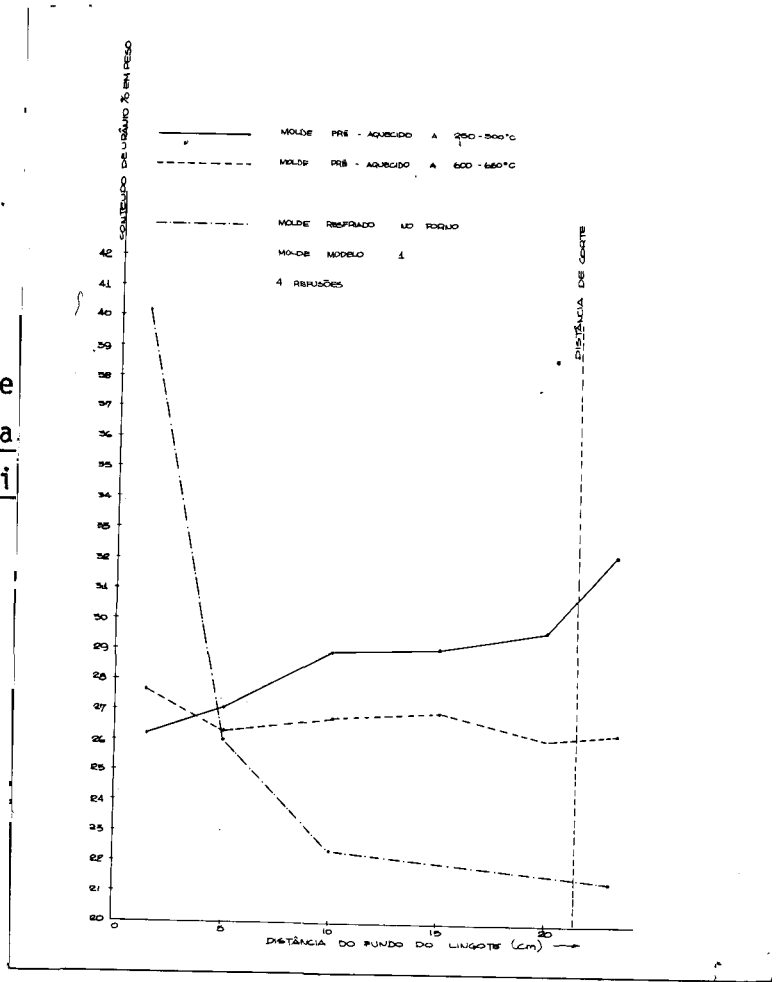


Fig. 47 -

Efeito da velocidade de resfriamento sobre a segregação vertical do urânio na liga Al-45%U.

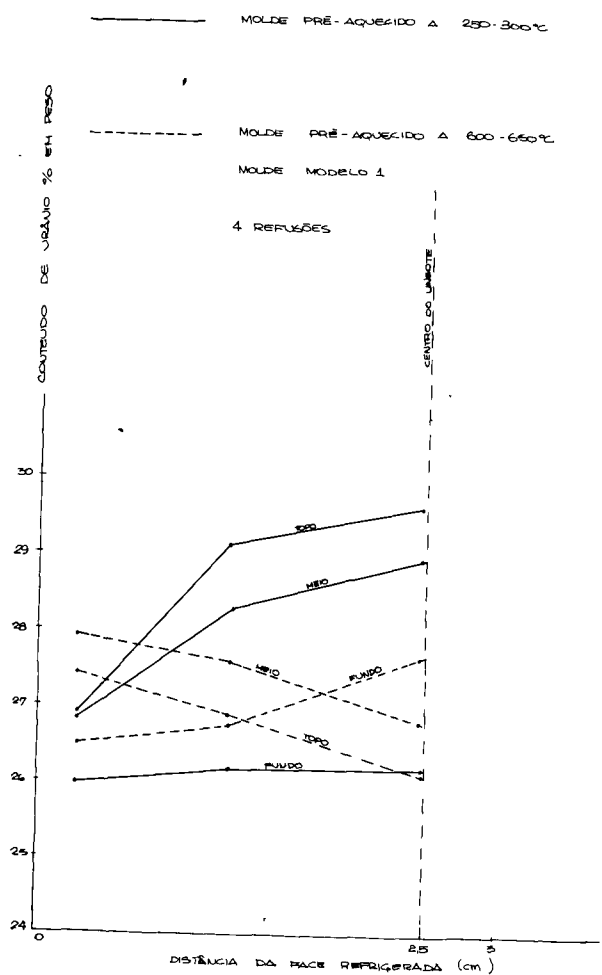
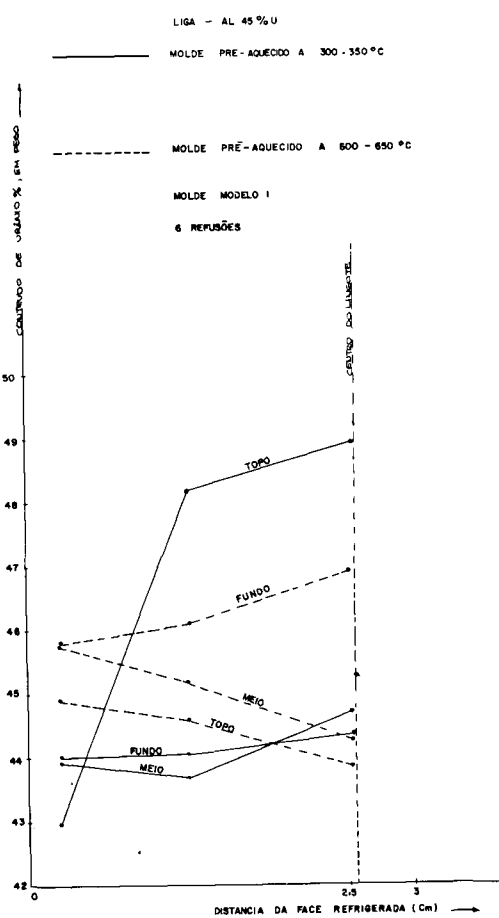


Fig. 48 -
 Efeito da velocidade de resfriamento sobre a segregação horizontal do urânio na liga Al-30% U.

Fig. 49 -
 Efeito da velocidade de resfriamento sobre a segregação horizontal do urânio na liga Al-45% U.



sentarem concentrações de urânio excessivamente altas no sentido da região central do topo do lingote, conforme mostrado nas figuras 47 e 49. Portanto, programou-se uma série de experiências para verificação qualitativa da influência de alguns parâmetros de fundição, sobre os altos gradientes de urânio constatados nesta região do lingote. Os parâmetros analisados foram: número de refusões, superaquecimento e tempo de homogeneização.

A figura 50 mostra os modos de segregação do urânio, obtidos em lingotes preparados com diferentes números de fusões sucessivas e vazados em moldes pré-aquecidos a 300-350 °C. Os dados da figura mostram que na região do topo, os gradientes de urânio, nos dois lingotes, são positivos. Contudo, no resto do lingote obtido com uma fusão, os gradientes de urânio são aleatórios. Observou-se a tendência dos lingotes obtidos com uma fusão apresentarem teores de urânio mais altos, na região intermediária do lingote.

Em vista destes resultados, programou-se uma experiência para verificação qualitativa da influência da homogeneização do urânio, sobre o modo de segregação.

Tal influência era admissível porque as ligas de 45% U necessitavam de várias fusões sucessivas para completa homogeneização, altas temperaturas de fundição, havia interesse em manter a liga superaquecida de poucos graus acima da linha "liquidus" e no forno de indução, às vezes, ocorriam quedas de temperatura.

Para esta finalidade, investigou-se o efeito das refusões sucessivas sobre o modo de segregação de lingotes de ligas com composições menores do que 20% U, obtidas com um superaquecimento de poucos graus. Utilizou-se estas ligas porque elas estavam livres da fase UAl_3 e não apresentavam as porosidades verificadas na liga de 45% U. Portanto, estas ocorrências não deveriam

Fig. 50 -

Efeito do número de refu-
sões repetidas sobre a se-
gregação vertical do urânio
na liga Al-45% U.

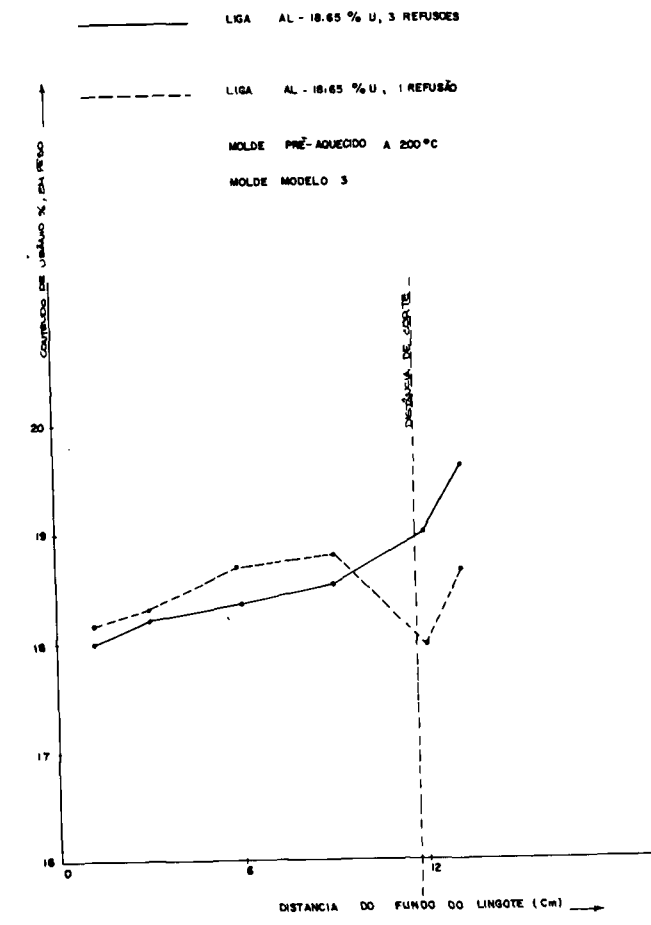
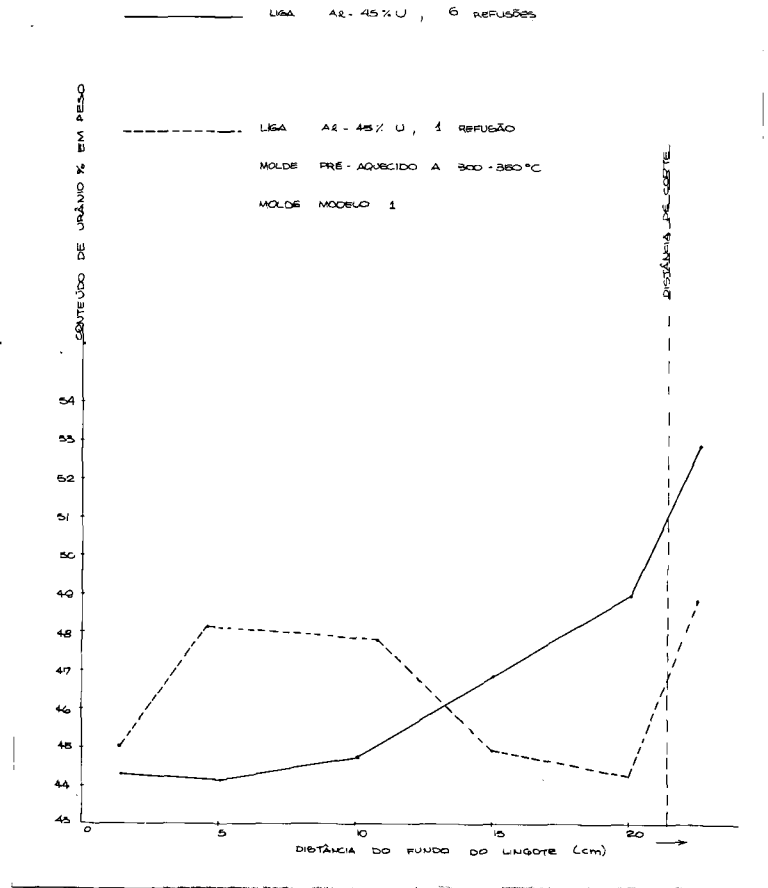


Fig. 51 -

Efeito do número de re-
fusões repetidas sobre a
segregação vertical do urânio
na liga Al-18,65% U.

influir nos resultados. O gráfico da figura 51, mostra os modos de segregação do urânio, para diferentes números de fusões, correspondentes a um lingote de liga com composição de 18,65% U. Notou-se, em alguns lingotes obtidos com pequeno superaquecimento e apenas uma fusão, um modo de segregação semelhante aquele observado, na linha tracejada da figura 50, para a liga de 45% U, obtida com uma única fusão.

Programou-se uma série de experiências, para verificação qualitativa da influência da temperatura de superaquecimento do líquido antes do vazamento. Verificou-se que o superaquecimento de 200 °C, provocava menores concentrações de urânio no montante do lingote. Este fato pode ser observado na figura 52. Notou-se também, que o aumento da temperatura de vazamento promovia o aparecimento de trincas de contração.

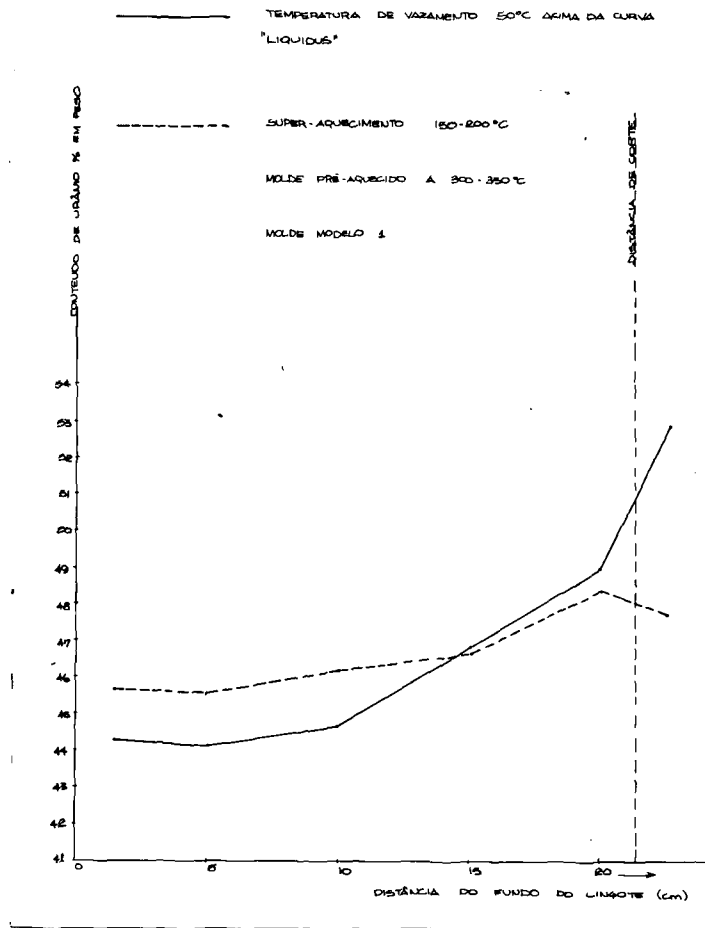
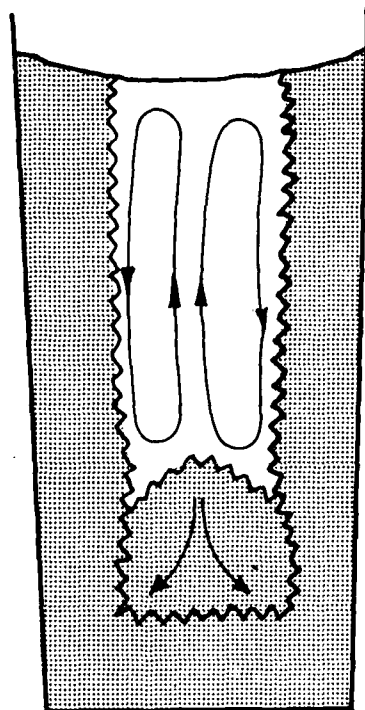


Fig. 52 -

Efeito da temperatura de vazamento sobre a segregação vertical do urânio na liga Al-45% U.

Fig. 53 -

Correntes de convecção térmica e constitucional para composições de liga menores do que 19% U. A densidade do líquido, em contato com as dendritas de α , sofre ligeiro acréscimo com a redução da temperatura.



As ligas de composições hipereutéticas estudadas no presente trabalho apresentaram três tipos de macrosegregações do urânio: inversa, normal e gravimétrica. Para, altas velocidades de resfriamento, no caso do lingotamento convencional em moldes pré-aquecidos até 350°C , foi sempre de natureza inversa (linhas contínuas mostradas nos gráficos de segregação). Para moldes pré-aquecidos acima, de 600°C , o modo de segregação foi normal (Figs. 46, 47, 48, 49). 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 da figura 46).

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 das curvas de segregação obtidas nas ligas resfriadas rapidamente: no fundo do lingote, a segregação assume um valor negativo; próximo a secção intermediária, a segregação assume pequenos valores negativos; e finalmente próximo do topo do lingote, a segregação muda de sinal, o que assegura a conservação total de soluto.

A teoria de segregação inversa fornece qualitativamente um meio para explicar estas ocorrências. A análise qualitativa das expressões 11 e 12 permite prever os fatos acima. Portanto, a segregação em qualquer posição do lingote deve ser avaliada em função dos coeficientes de contração (59).

Tem sido mostrado que a contração de volume mais a corrente de líquido residual entre os canais interdendríticos explicam qualitativamente a formação da segregação inversa (59). -Thurber

e Beaver (102) sugeriram que a segregação inversa, nas ligas hipereutéticas de Al-U, surge da corrente de líquido eutético entre os canais interdendríticos, no sentido das faces refrigeradas.

Branfitt e Leighly (11) desenvolveram um estudo de macrosegregação, nessas ligas, com base na examinação visual. Este estudo não mostrava nenhuma evidência de segregação gravimétrica do urânio. Segundo eles, a rápida solidificação das ligas, impedia a precipitação das fases enriquecidas de soluto. A segregação negativa, junto às faces refrigeradas, deveria estar relacionada com a presença de dendritas de alumínio, as quais não eram indicadas no diagrama de equilíbrio das ligas hipereutéticas.

No presente trabalho, mostrar-se-á que os argumentos propostos por esses autores não fornecem qualitativamente meios adequados para explicar o modo de distribuição de soluto nas ligas Al-U. Contudo, quando se considera as microestruturas obtidas na solidificação dessas ligas e a contração de volume com corrente de líquido, torna-se possível explicar qualitativamente este modo de segregação.

Ambrozio (2) havia estudado em detalhe as microestruturas de solidificação de ligas Al-U com composições até 20%U. Este autor determinou por análises químicas a ocorrência de segregação inversa do urânio nas ligas obtidas com altas velocidades de resfriamento.

As figuras 14, 15 e 16 mostram as estruturas obtidas ao longo da secção longitudinal de um lingote, nas zonas inferior, média e superior. As análises químicas obtidas nas três regiões observadas apresentaram teores médios de 17,5%, 18,0% e 18,9%U, respectivamente. Estes valores, determinados experimentalmente, estão de acordo com as previsões qualitativas obtidas das expres

sões 11 e 12.

As figuras 17 e 18 revelam as estruturas obtidas ao longo da secção transversal de um lingote. A figura 17 mostra o aspecto estrutural da região externa e a figura 18 aquele da região central do lingote. As análises químicas obtidas nas duas regiões observadas apresentaram teores médios de 19%U e 20%U, respectivamente. Portanto, a distribuição de soluto também era de modo inverso.

Nota-se ainda, que os aspectos estruturais obtidos nessas micrografias são completamente diferentes. Contudo, as concentrações de soluto na liga sempre aumentavam das faces refrigeradas para o centro do lingote.

Estas observações não apoiam os argumentos sugeridos por Thurber (102) e Branfitt (11), para explicar qualitativamente a origem da segregação negativa junto às faces refrigeradas. Ambrozio (2) havia mostrado que as dendritas de alumínio podem formar-se inicialmente, nas ligas hipereutéticas. O crescimento das dendritas provoca o aumento da concentração de urânio no líquido, até que o UAl_4 nucleie. Se as duas fases crescerem simultaneamente, haverá a formação de eutético interdendrítico (Figs. 14 e 15). Neste caso, o líquido interdendrítico apresenta uma concentração média de soluto maior do que aquela verificada nas dendritas. As micrografias mostravam que as dendritas de α poderiam crescer até próximo ao topo do lingote. Portanto, a segregação negativa verificada junto às faces refrigeradas não deveria ser atribuída a corrente de líquido eutético, entre os canais interdendríticos. Além desse fato, a zona sólido/líquido poderia não crescer com morfologia dendrítica (Fig. 17). A figura 16 mostra a região do lingote onde se obteve segregação positiva. Notou-se que o número de partículas enriquecidas de soluto nessa região,

era relativamente maior do que nas outras regiões do lingote.

Em determinados casos, a presença da fase α na estrutura solidificada da liga, não diz nada acerca do sinal da segregação nas diferentes regiões do lingote. Assim, na figura 18, obtida na região central de um lingote, verificou-se que a quantidade de dendritas de alumínio era grande. Contudo, a quantidade de partículas enriquecidas de soluto também era grande. Na região externa do lingote (Fig. 17), constatou-se uma estrutura praticamente composta de áreas eutéticas e de poucas partículas de UAl_4 . A distribuição de soluto nesse lingote e no anterior era do modo inverso. Portanto, além do mesmo modo de segregação, a única analogia entre os dois lingotes era na estrutura das regiões centrais, visto que havia uma tendência de ocorrer maior número de partículas enriquecidas de soluto no sentido dessas regiões (Figs. 15, 16, 18).

A medida que a composição da liga se afasta da eutética, se a solidificação for convencional, nota-se uma tendência da fase α dendrítica crescer em maior quantidade apenas nos locais onde ocorrem maiores quantidades de partículas enriquecidas de soluto (Fig. 18). As microestruturas obtidas por Branfitt e Leighly ⁽¹¹⁾ indicavam que nos locais resfriados rapidamente, a liga com composição de 30%U poderia apresentar a fase dendrítica em muito maior escala do que para as composições de 20%U e 25%U. Todavia, as ligas de 30%U apresentavam uma particularidade em relação às ligas com composições menores do que esta, ou seja, nesta composição, as dendritas de alumínio também envolviam cristais primários com forma cúbica, altamente enriquecidos de soluto, além dos cristais com forma de losango.

Nas ligas Al-35%U resfriadas rapidamente, Boucher ⁽⁹⁾ também obteve microestruturas que revelavam a presença de dendritas

de α envolvendo cristais com forma cúbica. Contudo, com a diminuição da velocidade de resfriamento da liga, poderia ser formada uma zona periférica de $UA\lambda_4$ no cristal altamente enriquecido de soluto. Este fato provocava um empobrecimento de alumínio em torno do cristal com forma cúbica e eliminava a formação da fase α dendrítica. As microestruturas mostravam em determinados locais o crescimento da fase α com interface aproximadamente plana. Esta ocorrência se verificava apenas na região adjacente a fase $UA\lambda_4$ do composto intermetálico. Entretanto, adjacente as regiões não transformadas para a fase $UA\lambda_4$, as dendritas de α continuavam existindo.

Nas regiões centrais de ligas com composições acima de 25%U, preparadas por lingotamento convencional, verificou-se no presente estudo a tendência do eutético apresentar-se quase que invariavelmente na forma globular (Figs. 34, 35). Para as ligas com composições próximas da eutética, este aspecto microestrutural também era observado, se as velocidades de crescimento fossem suficientemente baixas. Todavia, nessas ligas, os cristais primários sempre se apresentavam com forma de losango. A macroestrutura de uma secção transversal na região superior do lingote, revelava na zona central uma nítida diferença daquela observada na externa (Fig. 37). Estes fatos poderiam indicar uma velocidade de solidificação bastante lenta nas regiões centrais, próximas ao topo, das ligas de alto conteúdo de urânio.

Na região externa, observou-se a formação de dendritas de partículas enriquecidas de soluto (Figs. 27, 28, 29, 30). Para composições de liga da ordem de 30%U, obteve-se junto às faces refrigeradas, dendritas de $UA\lambda_3$ com tendência para o crescimento facetado (Figs. 28, 29). No entanto, a maioria das dendritas de $UA\lambda_3$ tinham morfologia bastante irregular. Geralmente as dendri

tas de $UA\lambda_3$ apresentavam um início de transformação no estado sólido para a fase $UA\lambda_4$. Notou-se em alguns locais, dendritas de $UA\lambda_4$ compostas de partículas com forma de losango, crescendo entre as dendritas de $UA\lambda_3$ ou a partir das dendritas de $UA\lambda_3$, perpendicularmente a direção de crescimento (Fig. 27). Nas ligas de 45%U, as dendritas de $UA\lambda_3$ mostravam o aspecto típico não-singular (9, 72) e cresciam em grande quantidade (Fig. 33). Estas dendritas apresentavam-se geralmente menos transformadas no estado sólido para a fase $UA\lambda_4$ do que as dendritas das ligas de 30%U. Contudo, na região interdendrítica, observou-se cristais de $UA\lambda_3$ quase totalmente transformados para a fase $UA\lambda_4$ (Fig. 36). Estes fatos poderiam indicar que as mudanças nas concentrações de soluto do líquido interdendrítico deveriam afetar a forma de crescimento das dendritas de $UA\lambda_3$. O crescimento das dendritas de $UA\lambda_3$ promove um empobrecimento de soluto no líquido adjacente, podendo provocar a nucleação de dendritas de $UA\lambda_4$ ou de cristais primários de $UA\lambda_3$, os quais sofrem transformação quase completa para a fase $UA\lambda_4$.

Em composições de ligas até 20%U, obtidas por lingotamento convencional, Ambrozio¹⁰ havia sugerido que a fase α dendrítica deveria diminuir a medida que a composição da liga se afastava da eutética. Esta ocorrência pode ser observada tanto nas microestruturas obtidas por Ambrozio⁽²⁾ como naquelas obtidas por Branfitt⁽¹¹⁾, junto às faces refrigeradas. Contudo, não ocorria o mesmo na região central, visto que o aumento na concentração nominal de soluto da liga, promovia maior quantidade da fase proeutética $UA\lambda_4$ na microestrutura. Portanto, na região onde ocorria o acúmulo de partículas enriquecidas de soluto, as dendritas de α também poderiam estar presentes em grande quantidade (Fig. 18). Com base neste fato, a origem da fase dendrítica na base refrigerada dos lingotes das ligas de 30%U, aparentemente em

maior quantidade do que para as ligas de 20%U, poderia decorrer da presença de cristais de fases altamente enriquecidas de soluto (UAl_3) e das altas velocidades de resfriamentos alcançadas nessa região.

A técnica experimental empregada por Branfitt e Leighly⁽¹¹⁾ provocava um pré-aquecimento desigual do molde antes do vazamento. Deste modo, a temperatura do molde na região inferior era mantida em cerca de $50^{\circ}C$ abaixo daquela obtida na região superior. Assim, a inexistência de microestruturas apresentando dendritas de α com o aspecto daquela mostrada na figura 18, nas regiões centrais da liga com composição de 20%U, poderia estar relacionada com este fato. Isto deveria tornar os gradientes de temperatura mais elevados, o que impediria o crescimento da fase α dendrítica. Contudo, este fato também afetaria a segregação e, portanto, as correntes de líquido e sólidos durante a solidificação.

Os fatos discutidos até agora, indicam que as estruturas formadas nessas ligas poderiam depender tanto das mudanças verificadas na velocidade de crescimento como nas concentrações de soluto durante o processo de solidificação. Estes parâmetros deveriam ser importantes sobre a morfologia de crescimento das dendritas de α e também poderiam ser importantes na morfologia das dendritas de UAl_3 (71).

Para composições de liga da ordem de 45%U, a forma do rechupe verificado na superfície do metal do montante (Figs. 42, 43), indicava que a extração de calor ocorria principalmente pelo fundo da lingoteira. Entretanto, este tipo de rechupe não ocorria quando a solidificação se processava com gradientes de temperatura mais elevados. A macroestrutura de uma seção transversal, próxima ao topo do lingote, indicava que o líquido da zona cen

tral solidificava lentamente à frente de um metal solidificado anteriormente com maior velocidade, junto às faces refrigeradas (Fig. 37).

O aspecto microestrutural do crescimento das dendritas de UAl_3 , na região inferior e junto às faces refrigeradas do lingote, mostrava direcionalidade de crescimento no sentido do fim da solidificação e da região central, respectivamente. Nestas regiões, observou-se o crescimento de dendritas com morfologia não singular (Fig. 33). Notou-se ainda o crescimento do eutético com morfologia de plaqueta, a qual também era observada na região intermediária. No topo do lingote, a região central apresentava um aspecto estrutural completamente diferente dos anteriores. Nesta região, obteve-se grande quantidade de partículas com forma cúbica. Estas partículas estavam envolvidas por eutético globular, apresentando um excesso de porosidade (Fig. 35).

As ligas com composições da ordem de 45%U, apresentaram índices de macrosegregação excessivamente elevados nas regiões superiores e no montante do lingote (Fig. 47). Com base nos fatos acima, para estas composições, as seguintes ocorrências poderiam ter contribuído para o aumento da segregação: (1) dendritas enriquecidas de soluto com direcionalidade de crescimento à partir da superfície refrigerada; (2) longa zona sólido/líquido; (3) longo tempo de permanência de um líquido sobre uma região parcialmente solidificada; (4) transição para uma zona de partículas equiaxiais enriquecidas de soluto (UAl_3); (5) baixos gradientes verticais de temperatura e (6) excesso de porosidades.

Junto às faces refrigeradas, nas regiões superiores do lingote, as concentrações de soluto eram relativamente baixas quando comparadas com aquelas verificadas no restante da peça fundida (Fig. 49). Observou-se que a intensidade da segregação

inversa horizontal aumentava rapidamente a partir da secção intermediária do lingote. Estas curvas de segregação apresentavam um comportamento semelhante aquele observado por Watson (112) no sistema prata-cobre.

Verificou-se ainda, que na metade inferior do lingote, as distribuições de soluto eram mais uniformes (Figs. 48, 49). Contudo, a segregação era sempre negativa nessas regiões.

O fato de ocorrer o ítem (1), nessas composições de liga, permitiria supor o conceito de corrente de líquido eutético, proposto por Thurber e Beaver (102). Contudo, numa liga com estrutura completamente equiaxial, a segregação inversa do soluto também poderia ser explicada admitindo-se a existência de corrente de líquido eutético, devido a contração de volume. Segundo Fricke (38), a infiltração de líquido eutético, entre os canais dos grãos equiaxiais, deveria ocorrer quando houvesse a nucleação de um excesso dessas partículas à frente da interface geral de solidificação.

Assim, nas ligas com composições próximas da eutética, embora não ocorressem dendritas enriquecidas de soluto, poder-se-ia imaginar a nucleação e crescimento de um excesso de partículas enriquecidas de soluto. Desta maneira, analisando-se as expressões 11 e 12, seria possível prever a segregação negativa no início da solidificação, visto que $|dC_x/dm_x|$ se tornaria menor do que para $K = -1$.

Admitindo-se esta hipótese, a segregação do urânio poderia ser explicada qualitativamente, para todas as composições hipereutéticas, supondo os mesmos mecanismos. Contudo, nas ligas com mais de 30%U, os 6 ítems citados anteriormente poderiam influir na intensidade da segregação positiva e negativa nas regiões de transição.

Tem sido sugerido (4, 8, 78) que a nucleação e rápido crescimento de cristais à frente da interface geral de crescimento, poderia provocar segregação negativa nos estágios iniciais da solidificação.

Segundo Spittle (94), a origem da zona equiaxial central poderia ser atribuída a partículas formadas nos primeiros estágios da solidificação. Isto ocorreria se as partículas não fossem incorporadas a interface geral de crescimento. Este autor, havia mostrado a possibilidade da interface geral de crescimento transportar sólidos a sua frente, quando existissem correntes de convecção térmica no líquido.

Spittle observou na solidificação de pequenos lingotes de alumínio-cobre, que a turbulência no vazamento promovia a formação de cristalitos. A convecção durante a solidificação melhorava a transferência de calor. Estes fenômenos reduziam rapidamente a temperatura de superaquecimento após o vazamento. Portanto, a estrutura crescia com baixos gradientes de temperaturas e o resultado era um aumento no tamanho da região equiaxial.

Flemings (33) sugere que a combinação essencial para promover a multiplicação de cristais deve ser a mistura por convecção mais baixos gradientes térmicos.

Watson (112) explicou a origem da segregação inversa em ligas prata-cobre, unicamente supondo o mecanismo de movimento de cristais enriquecidos de soluto para o topo do lingote. Ele mostrou que o enriquecimento de soluto, nas últimas regiões a solidificar, deveria decorrer deste fenômeno. Watson havia verificado que nos lingotes resfriados rapidamente, os cristais primários de prata, mesmo sendo mais pesados do que o líquido ao redor, poderiam mover-se para o topo do lingote. Nas ligas hipoeutéticas, os primeiros cristais primários a crescer seriam aque

les de cobre. Portanto, estes cristais se movimentariam para o topo do lingote, provocando um empobrecimento de soluto nessa região.

Mais recentemente, Youdelis ⁽¹²⁰⁾ havia proposto que o empobrecimento de soluto nas regiões superiores de lingotes obtidos com direcionalidade de crescimento, resultava de três fatos: (1º) Durante os estágios iniciais da solidificação, as pontas das dendritas avançariam no líquido provocando a nucleação e crescimento de cristais numa quantidade muito maior do que aquela verificada nas condições de equilíbrio; (2º) estes cristais mover-se-iam para as regiões superiores do lingote durante a solidificação; e (3º) quando as dendritas alcançassem o topo do lingote, o resultado seria uma concentração média de soluto menor do que a inicial. Porém, Youdelis salienta que a segregação em qualquer posição do lingote seria essencialmente devido a contração e, portanto, tinha que ser relatada pelos coeficientes de contração.

Os núcleos de cristais equiaxiais não podem crescer, quando envolvidos por um metal líquido mantido numa temperatura constante. Assim, nenhuma solidificação pode ocorrer nesta situação porque o calor latente não pode ser removido. Contudo, se no metal líquido existir correntes de convecção térmica, estas poderiam transportar estes núcleos. Haworth ⁽⁴²⁾ sugere que estas correntes de convecção poderiam levar os núcleos para uma região onde existisse um gradiente de temperatura. Isto permitiria a evolução de calor latente e a solidificação ocorreria. Ele também propõe que os cristais poderiam retornar para a região de temperatura constante. Portanto, estes cristais não cresceriam porque novamente não haveria evolução de calor latente e também não se fundiriam porque a temperatura permaneceria constante.

Uma extensão deste argumento indicaria que o crescimento do cristal ocorreria quando a temperatura começasse a cair lentamente de um determinado valor constante. A forma de crescimento dos núcleos é um parâmetro importante sobre o aspecto da estrutura solidificada. Geralmente, a velocidade de crescimento da interface é medida no fim da solidificação porque a queda de temperatura ocorre rapidamente, tornando-se mais fácil detectá-la por análise térmica. Entretanto, nos casos em que ocorrem interrupções no fluxo térmico, o valor medido para a velocidade de crescimento seria a velocidade de avanço da interface no fim da solidificação. Portanto, a forma da estrutura teria sido determinada num período anterior, em outras condições de crescimento.

Quando as pontas das dendritas avançam no líquido e a sua frente não ocorre nenhum subresfriamento abaixo da temperatura "liquidus", seria impossível o crescimento de cristais livres nesta região. Contudo, um subresfriamento de poucos graus permitiria um lento crescimento dos cristais com pequeno subresfriamento. No entanto, quando um subresfriamento de vários graus abaixo da temperatura "liquidus" ocorresse, haveria o rápido crescimento dos cristais. Este modo de crescimento, intensificaria as correntes de convecção térmica, as quais movimentariam os cristais no sentido das pontas das dendritas. Adiante das pontas das dendritas, os baixos gradientes térmicos e a convecção favoreceriam o rápido crescimento de um excesso de cristais. Portanto, haveria nesta região o desenvolvimento de larga zona com grande subresfriamento.

Admitindo-se que nos estágios iniciais da solidificação grande parte dos cristais retornem para a região de temperatura constante, a estrutura solidificada do lingote apresentar-se-ia

122

enriquecida de soluto nas regiões superiores e empobrecidas de soluto nas regiões inferiores. Como existe um gradiente de temperatura na região sólido/líquido, os primeiros sólidos a crescer seriam dendritas a partir de um líquido subresfriado. A distribuição de soluto nas dendritas dependeria do grau de subresfriamento à frente da interface geral e, portanto, das mudanças na velocidade de resfriamento e nas correntes de convecção térmica durante a solidificação. O aspecto estrutural da zona sólido/líquido dendrítica também dependeria do grau de subresfriamento.

Na região interdendrítica há um gradiente de concentrações de soluto que vai da composição aproximadamente eutética / (nas raízes das dendritas) até a composição da zona subresfriada (na ponta das dendritas). Nesta região a convecção térmica não seria importante. Contudo, uma corrente de líquido por convecção constitucional poderia ocorrer na região interdendrítica. A intensidade desta corrente de líquido dependeria da concentração nominal de soluto da liga (67). Entretanto, se o tempo de solidificação é suficientemente curto, a corrente de líquido por contração de volume seria mais importante do que aquela por convecção constitucional. O líquido interdendrítico não apresentaria apreciável difusão na direção de crescimento por causa do tortuoso reticulado dendrítico e da alta velocidade de solidificação.

Quanto maior a velocidade de resfriamento maior é o grau de subresfriamento à frente das dendritas. Portanto, maior o número de cristais crescendo numa condição de grande subresfriamento à frente da interface geral. Admitindo-se que quanto maior o grau de subresfriamento maior a velocidade de crescimento das dendritas (27), mais intensa será a corrente de líquido entre os canais dos grãos equiaxiais, devido a contração de volume. A medida que a solidificação prossegue, se a velocidade de resfriamento for mantida suficientemente alta, a região subresfriada continuará a existir provocando a multiplicação e rápido crescimen-

to de cristais à frente da interface geral. Deste modo, nos estágios iniciais da solidificação, as dendritas apresentariam uma concentração média de soluto menor do que $K_0 C_0$ ($K > 1$). A medida que a velocidade de resfriamento diminuisse, os cristais poderiam crescer lentamente em um líquido com pequeno subresfriamento à frente da interface. Neste caso, a concentração média de soluto das dendritas se aproximaria de $K_0 C_0$ (Figs. 33, 35, 36). Nas ligas de 30%U, o subresfriamento provoca dendritas de $UA\ell_3$ parcialmente transformadas para $UA\ell_4$ (concentração média entre $K_0 C_0$ e C_0) (Figs. 28, 29). Contudo, o grau de subresfriamento constitucional atingido no líquido com o crescimento destas, forma um excesso de dendritas de partículas primárias da fase $UA\ell_4$ (Figs. 27, 30), antes do acúmulo de cristais primários equiaxiais (Figs. 31, 32). A segregação positiva nas regiões superiores surge deste acúmulo de cristais primários. Nas ligas de 45%U, haveria essencialmente o crescimento de dendritas e partículas de $UA\ell_3$. Inicialmente, o líquido subresfriado provocaria dendritas e partículas mais transformadas (Figs. 33, 36). A medida que a solidificação prossegue as partículas tornam-se menos transformadas (Fig. 35). Portanto, neste caso, as partículas cúbicas ($UA\ell_3$) se aproximam do $K_0 C_0$ efetivo. Este fato também poderia contribuir para a segregação positiva no fim da solidificação.

Verifica-se, no entanto, que na solidificação de um líquido hipereutético os primeiros sólidos a nuclear e crescer poderiam ser dendritas de alumínio e não dendritas de partículas enriquecidas de soluto (Figs. 14, 15, 16). Este fato poderia ser explicado pelos argumentos propostos acima, se os cristais enriquecidos de soluto crescerem numa condição de super-resfriamento à frente da interface geral. Assim, a corrente de líquido entre os canais dos grãos equiaxiais estaria super-resfriada. Os cristais seriam conduzidos pelas correntes de convecção para as regiões de maior temperatura e o líquido superresfriado promoveria o rápido crescimento das dendritas de alumínio. O crescimento direcional das dendritas de alumínio seria mantido enquanto houvesse o crescimento de cristais enriquecidos de soluto numa condição de super-resfriamento. Portanto, nesta região, $|dC_\ell/dm_\ell|$ seria menor do que para $K = 1$ e a segregação seria negativa no início da solidificação. Na região onde ocorre dendritas e líquido interdendrítico $|dC_\ell/dm_\ell|$ seria maior do que para $K = 1$ e, conseqüentemente, o comportamento seria de líquido

hipoeutético. O líquido interdendrítico apresentaria um gradiente de concentrações de soluto que iria da composição aproximadamente eutética (nas raízes das dendritas) até a composição da zona super-resfriada (na ponta das dendritas).

A solidificação de um líquido hipereutético apresentando segregação inversa do urânio e, no entanto, tendo estruturas como aquelas mostradas nas figuras 14, 15, 16, somente desenvolveria este tipo de segregação se a velocidade de resfriamento fosse suficientemente alta e existissem correntes de convecção térmica durante a solidificação. Estas condições ocorreram no lingote objeto desta análise. A alta velocidade de resfriamento, junto à base, tornaria o líquido nesta região super-resfriado. Nestas condições, ocorreriam primeiro a nucleação e crescimento de dendritas de alumínio. Como a estrutura não apresentou direcionalidade de crescimento no topo do lingote, poderiam ter ocorrido condições favoráveis para o desenvolvimento de correntes de convecção térmica mais severas do que aquelas verificadas no crescimento unidirecional. As perdas de calor lateral seriam favoráveis ao desenvolvimento de super-resfriamento à frente da interface de crescimento (38). As correntes de convecção promoveriam o movimento de cristais à frente da interface geral de crescimento, os quais cresceriam em uma zona super-resfriada.

A corrente de convecção térmica à frente das dendritas e a corrente de líquido interdendrítico, devido à contração de volume e a convecção constitucional, estão representadas esquematicamente na figura 53. Neste caso, a densidade do líquido em contato com a fase dendrítica aumentaria ligeiramente com o decréscimo da temperatura. Assim, esta corrente teria o mesmo sentido daquela provocada pelo mecanismo de contração de volume.

O crescimento das dendritas de alumínio provocaria um au

mento na concentração de soluto do líquido adjacente. Na direção de crescimento, a difusão não seria importante por causa do reticulado dendrítico e da alta velocidade de solidificação. Todavia, os mecanismos de corrente de líquido (Fig. 53), aumentariam a concentração de soluto do líquido no sentido das raízes das dendritas. Quando o líquido atingisse a composição eutética haveria o crescimento das duas fases sólidas conjugadas.

Na região intermediária do lingote (Fig. 15), a velocidade de resfriamento foi atenuada devido a resistência térmica do metal solidificado. Entretanto, como ainda ocorreu o crescimento unidirecional das dendritas de α , os cristais cresceram à frente da interface geral numa condição de super-resfriamento. Todavia, as menores velocidades de resfriamento promovidas a medida que a solidificação prosseguia, resultava num menor grau de super-resfriamento à frente da interface. Portanto, a velocidade de crescimento das dendritas diminuía e o diâmetro das pontas das dendritas aumentava (107). Deste modo, também aumentava o perfil de concentrações de soluto rejeitado à frente das pontas das dendritas. A composição do líquido à frente da interface geral aproximava-se da eutética.

A partir da secção intermediária maior número de cristais primários, formados nos estágios iniciais da solidificação, deveriam começar a ser incorporados à interface geral de crescimento. A figura 15 mostra um cristal primário incorporado à interface. Observa-se que este cristal cresceu numa condição de super-resfriamento antes de ser incorporado. Este fato deve ter ocorrido por causa do aumento da velocidade de crescimento do cristal, quando houve a interação entre a interface e o cristal, no fim da solidificação do cristal (42, 60).

A medida que a solidificação prosseguia, a velocidade de

resfriamento diminuía e a concentração média de soluto aumentava. No topo do lingote, a concentração média de soluto era maior do que a concentração nominal de soluto da liga. Uma velocidade de resfriamento foi alcançada na qual os sólidos cresciam numa condição de grande subresfriamento à frente da interface geral. Deste modo, a concentração média de soluto no líquido à frente da interface geral de crescimento apenas poderia aproximar-se da composição eutética entre as dendritas. Neste ponto, o crescimento unidirecional das dendritas seria impedido (Fig. 16). No fim da solidificação, a zona sólido/líquido começa a se contrair e o mecanismo de alimentação é rapidamente atenuado ($dm'_s/dm'_s > 1$). O rápido crescimento em direção ao fim da solidificação reduz o efeito de difusão (60). Portanto, os locais onde o líquido estaria mais empobrecido de soluto seria em torno dos cristais de $UA\lambda_4$. Dependendo da velocidade de resfriamento atingida no fim da solidificação α poderia nuclear e crescer apenas junto ao $UA\lambda_4$.

As figuras 17 e 18 mostram as estruturas obtidas ao longo da secção transversal de um lingote preparado por solidificação convencional. A formação destas estruturas poderia ser explicada utilizando-se os mesmos argumentos propostos acima. Contudo, neste caso, a velocidade de resfriamento junto à face refrigerada / foi muito menos severa do que aquela produzida na base refrigerada do lingote descrito anteriormente. Deste modo, os sólidos poderiam estar crescendo numa condição de grande subresfriamento à frente da interface geral, nos estágios iniciais da solidificação. Os cristais enriquecidos de soluto estariam retornando para o centro do lingote e o líquido subresfriado alimentando o crescimento das áreas eutéticas mostradas na figura 17. Como no caso anterior, poucos cristais enriquecidos de soluto, seriam incorporados a interface geral, neste estágio da solidificação. Portan

to, a segregação seria negativa na região externa do lingote.

A figura 18 mostra a região central do lingote e poderia indicar mais claramente a ocorrência do fenômeno de interrupção térmica durante a solidificação. No fim da solidificação ocorreu um súbito aumento na velocidade de resfriamento, porém a forma de crescimento das partículas de UAl_4 já havia sido determinada num período anterior. Deste modo, as partículas enriquecidas de soluto afastando-se da interface geral de crescimento atingiram uma região com um subresfriamento de poucos graus, permitindo o lento crescimento dos cristais de UAl_4 com pequeno subresfriamento (42,52). Kirkwood (60) havia sugerido que um estágio da solidificação é alcançado onde os grãos equiaxiais poderiam interferir um com o outro e com a interface geral de crescimento. O calor poderia então ser extraído através dos sólidos, promovendo um rápido resfriamento na zona equiaxial. Este fenômeno produziria um pronunciado gradiente térmico no líquido entre os grãos equiaxiais, podendo provocar o aparecimento da fase α dendrítica no líquido entre os cristais primários de UAl_4 . Em adição, Kirkwood sugere que a macrosegregação ocorrerá nesta região porque a fração sólida é grande, o que está de acordo com o conceito proposto no presente estudo.

A importância das mudanças na concentração de soluto e na velocidade de crescimento sobre o aspecto microestrutural das dendritas tem sido verificada por alguns autores. Miller e Chadwick (71) estudaram as formas de crescimento em equilíbrio e não equilíbrio das ligas Al-Sn. Eles verificaram que as mudanças na morfologia das dendritas primárias de alumínio dependiam das mudanças verificadas na concentração de soluto da liga. A medida que a concentração de estanho da liga aumentava, geralmente as dendritas de alumínio apresentavam-se com tendência para a morfologia facetada. Segundo Chadwick (71), esta fato poderia decor

rer primeiramente do aumento progressivo na concentração de soluto do líquido adjacente as dendritas com o aumento da concentração nominal de soluto da liga. Portanto, a menor concentração de alumínio no líquido adjacente as dendritas poderia destruir o crescimento de uma interface não-singular característica do alumínio puro. Em segundo lugar, a temperatura "liquidus" diminui com o aumento da concentração de soluto e, portanto, ligas com concentrações nominais de soluto diferentes teriam históricos térmicos diferentes. Contudo, Chadwick sugere que a mudança na concentração de soluto provocada pelo aumento na concentração nominal de soluto da liga é um fator muito mais importante sobre a morfologia facetada do que o efeito das mudanças de temperatura.

No sistema Al-U, o aumento na concentração nominal de soluto da liga ou na concentração de soluto do líquido à frente da interface geral poderiam ter afetado a morfologia de crescimento das dendritas de alumínio, de modo a torná-la mais singular (Fig. 15). No caso do crescimento de dendritas de partículas enriquecidas de soluto, uma diminuição na concentração de soluto do líquido, poderia produzir o mesmo efeito (Figs. 28, 29).

Todavia, Miller e Chadwick⁽⁷¹⁾ verificaram que a morfologia de crescimento das dendritas também depende da velocidade de resfriamento e, conseqüentemente, várias formas de crescimento poderiam ocorrer. Em adição, a morfologia ainda dependeria de como ocorre o crescimento, se em equilíbrio ou não. Assim, em velocidades de resfriamento extremamente baixas, a morfologia não-facetada, típica de equilíbrio poderia ser obtida. Em altas velocidades, poderia ocorrer uma morfologia imperfeitamente facetada. Contudo, haveria uma velocidade de resfriamento ótima para gerar formas facetadas.

Nota-se, portanto, que é extremamente difícil determinar

quais os fatores que decidem para um modo particular de crescimento. As mudanças na concentração de soluto e na velocidade de crescimento não explicam a natureza do crescimento dendrítico facetado. Entretanto, estes fatores poderiam fornecer um critério simples de mudança da interface de crescimento dendrítica para plana na solidificação de uma liga polifásica (15).

Mollard e Flemings (73) verificaram que uma interface de crescimento plana seria estabilizada por altos gradientes térmicos e baixas velocidades de crescimento. Este modo de crescimento da interface é mais fácil na composição eutética e torna-se mais difícil quando as composições desviam-se da eutética. No entanto, para cada composição não-eutética existe um valor crítico de G/R acima do qual é possível o crescimento sem dendritas primárias (equação 3). Todos os parâmetros do lado direito da equação são constantes, exceto a concentração nominal de soluto (C_0). Em um líquido hipereutético, para cada 1%U que desvia-se da composição eutética há um aumento no gradiente térmico de um determinado valor aproximadamente constante. Portanto, para as ligas consideradas no presente estudo, seria possível plotar um gráfico que indicasse as regiões de estabilidade de determinadas formas de estrutura em função da velocidade de crescimento e da concentração de soluto da liga.

Ambrozio (2) havia estudado no sistema Al-U as microestruturas de solidificação de ligas hipereutéticas obtidas com direção e velocidade de crescimento controladas. Para cada forma de crescimento da estrutura foi determinada a velocidade e a concentração média de soluto no local. Com estes dados poderia ser construído um gráfico que indicaria aproximadamente as regiões de estabilidade de determinadas formas de estrutura. A figura 54 mostra as estruturas obtidas em função desses parâmetros. Assim, torna-se possível determinar curvas de gradiente de temperatura críticas que indicam as regiões de estabilidade destas estruturas. Este

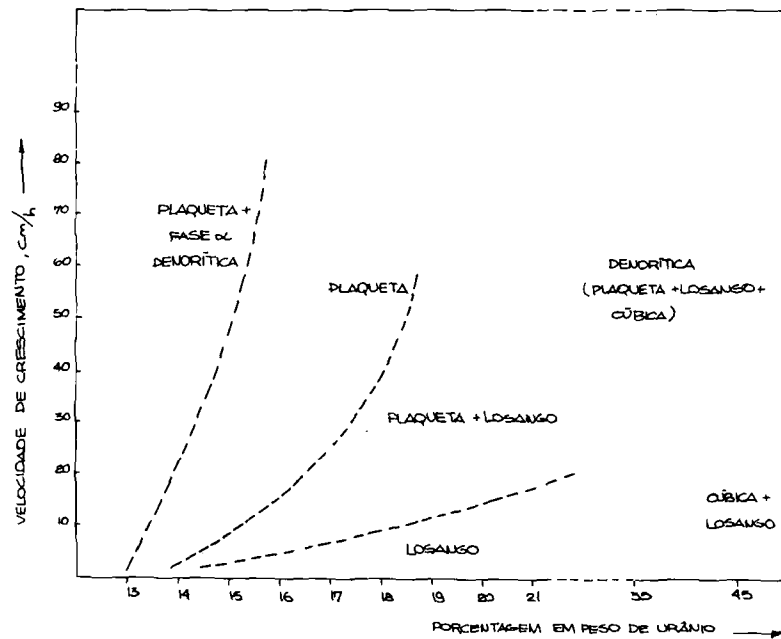


Fig. 54 -

Regiões de estabilidade das microestruturas das ligas hipereutéticas Al-U, indicadas aproximadamente em função das concentrações de soluto e das velocidades de crescimento. Na região "Plaqueta", ocorre o crescimento simultâneo das duas fases sólidas conjugadas. Nota-se que o crescimento da fase α dendrítica somente ocorrerá quando a concentração de soluto do líquido, num determinado local, aproximar-se da eutética durante a solidificação e a velocidade de crescimento for mantida suficientemente alta para impedir o crescimento conjunto. Neste local, a fase α dendrítica cresce a partir de um líquido super-resfriado constitucionalmente. A concentração média de soluto em qualquer ponto da macroestrutura solidificada é de liga hipereutética.

gráfico tornaria mais fácil explicar qualitativamente a formação das estruturas discutidas no presente estudo, considerando a velocidade de crescimento e a concentração de soluto à frente da interface geral de crescimento.

Nessa figura, a região plaqueta corresponde a zona onde se verifica o crescimento simultâneo das duas fases sólidas conjugadas (Figs. 20, 21). Ocorrendo mudanças na velocidade de crescimento para uma mesma concentração de soluto (Figs. 19, 20) ou ocorrendo mudanças na concentração de soluto para uma mesma velocidade de crescimento (Figs. 19, 21, 25), a estrutura de plaqueta poderia ser modificada. A presença da fase dendrítica de alumínio seria favorecida nos locais onde ocorressem altas velocidades de crescimento ou baixas concentrações de soluto (Figs. 14, 25). A presença de uma estrutura de losango e eutético globular (Fig. 19) ocorreria nos locais onde houvesse um decréscimo da velocidade de crescimento e maiores concentrações de soluto.

No topo do lingote, apresentando a microestrutura mostrada na figura 16, a fase α deveria geralmente envolver o cristal enriquecido de soluto numa distância menor do que a espessura máxima da camada de difusão. Contudo, pelo gráfico da figura 54, observa-se que se ocorresse um aumento suficiente na extração de calor em uma determinada direção, o crescimento com uma interface plana entre os limites de solubilidade das duas fases sólidas conjugadas poderia tornar-se instável. Portanto, o volume de cada fase não se ajustaria para conservar o soluto e a composição de cada fase não permaneceria constante. Deste modo, a fase dendrítica poderia atravessar a região de plaqueta (Fig. 22) ou então, dependendo das mudanças na velocidade e concentrações de soluto, ocorrer tanto as regiões de plaqueta como de plaqueta + fase α dendrítica (Fig. 23). De modo semelhante, entre as regiões de plaquetas, as dendritas de alumínio poderiam crescer tanto de

152

vido a mudanças na concentração de soluto (por causa da região segregada no encontro de duas colônias eutéticas) como do aumento na velocidade de crescimento (Fig. 24).

As regiões indicadas no gráfico como dendrítica (plaqueta + losango + cúbica) e cúbica + losango, foram sugeridas no presente estudo com base nas estruturas obtidas nas ligas com composições acima de 25%U, preparadas por solidificação convencional (Figs. 27, 28, 29, 30, 31, 33, 35).

A redução da velocidade de resfriamento não tem interesse na prática de fundição das ligas de alumínio (22, 63, 102). No presente trabalho, observou-se que a redução da velocidade de resfriamento aumentava os defeitos por trinca de contração nas ligas de alto teor de urânio. Contudo, em vista do interesse teórico para o estudo de segregação, produziram-se ligas resfriadas / progressivamente com menores velocidades.

As ligas foram obtidas por lingotamento convencional em moldes pré-aquecidos a 600°C, 1200°C e resfriados dentro do forno. Os moldes pré-aquecidos reduziam a segregação vertical e promoviam o desenvolvimento de segregação transversal do tipo normal. Nos moldes resfriados dentro do forno, ocorria a deposição de fases enriquecidas de soluto (Figs. 46, 47, 48, 49). Observou-se, em determinados casos, que a redução na velocidade de resfriamento por meio de moldes pré-aquecidos não era suficiente para produzir segregação normal nas secções transversais da região inferior do lingote. Contudo, na região superior do lingote, a segregação horizontal do tipo normal tornava-se bastante pronunciada (Figs. 48, 49).

O aspecto estrutural em um determinado local alterava-se bastante apenas quando o sinal da segregação era modificado (Figs. 32, 39, 40, 41). Na região central do topo do lingote resfriado

no molde prē-aquecido a 300°C , a segregação era positiva e, portanto, obteve-se a estrutura característica mostrada na figura 32. Enquanto na liga apresentando segregação negativa, a estrutura era do tipo daquela mostrada na figura 40.

Na região externa, o lingote resfriado mais rapidamente apresentava segregação negativa e a estrutura era do tipo daquela mostrada na figura 39. Contudo, na liga apresentando segregação positiva, o aspecto estrutural era de dendritas grosseiras crescendo a partir da face refrigerada, próxima ao topo do lingote (Fig. 41). Na região externa próxima ao fundo, a velocidade de resfriamento foi suficientemente alta para impedir a formação de segregação positiva e, portanto, a estrutura era diferente (Fig. 39).

Através da estrutura mostrada na figura 41 é possível explicar a origem da segregação normal. O aspecto desta estrutura indica que o tempo de solidificação pode ter sido suficientemente longo para que o mecanismo de corrente de líquido por contração de volume deixasse de ser importante e o líquido interdendrítico apresentasse apreciável difusão na direção de crescimento. A solidificação com altos gradientes térmicos eliminaria as correntes de convecção e conseqüentemente, o movimento de cristais à frente da interface. Este fato eliminaria a segregação positiva nas regiões superiores do lingote (Fig. 40). As pontas das dendritas avançariam no início da solidificação com um subresfriamento mínimo a sua frente, por causa da pequena velocidade de resfriamento. Portanto, o diâmetro das pontas das dendritas seria máximo. No início da solidificação, a composição das dendritas seria $K_0 C_0$. Contudo, a medida que a solidificação prossegue, o máximo diâmetro das pontas das dendritas e a difusão do líquido interdendrítico empobrecido de soluto na direção de crescimento, promoveriam o aumento do perfil de soluto à frente das pontas das dendritas. O

grau de subresfriamento do líquido à frente das dendritas aumentaria e, deste modo, a composição das dendritas aproximaria-se de C_0 .

A explicação para a origem da segregação normal com base no mecanismo de rejeição de soluto à frente das pontas das dendritas foi sugerido por Doherty (26), Hellawell (48) e Jaffrey (53). Estes autores admitem que uma camada de líquido, com concentrações diferentes da concentração do líquido afastado das pontas das dendritas, poderia ser empurrada a medida que a solidificação prossegue. Jaffrey (53) mostrou que na maior parte da solidificação do lingote poderia ocorrer segregação inversa. Contudo, se o tempo de solidificação fosse suficiente, no restante do lingote poderia ocorrer segregação normal devido ao mecanismo de rejeição de soluto. Este argumento proposto por Jaffrey, estaria de acordo com os resultados obtidos no presente estudo, quanto ao modo de segregação observado nos lingotes resfriados com menores velocidades.

A teoria da rejeição de soluto à frente das pontas das dendritas é contestada por alguns autores. Flemings (32) sugere que nas pontas das dendritas a concentração de soluto no líquido deveria ser homogênea porque a difusão teria tempo suficiente para remover o soluto rejeitado. Portanto, o crescimento das dendritas ocorreria na temperatura "liquidus" correspondente a concentração de soluto do líquido.

As ligas solidificadas dentro do forno apresentaram a deposição de fases enriquecidas de soluto, conforme mostrado pela linha traço-ponto da figura 46. O aspecto desta curva de segregação é semelhante aquele observado por Allen e Isserow (1), nas ligas Al-U apresentando segregação eutética. Sob baixas velocidades de resfriamento, um líquido hipereutético geraria um sistema eutético quando uma quantidade suficiente de sólidos enriqueci

dos de soluto se precipitasse no líquido. Quando isto ocorresse e a velocidade de resfriamento fosse mantida suficientemente baixa, as condições seriam particularmente favoráveis para a separação das duas fases sólidas constituintes do eutético. Isto ocorreria não apenas porque a densidade do UAl_4 é mais do que duas vezes aquela do alumínio, mas também porque a densidade do líquido está entre a densidade desses dois sólidos. Portanto, as condições seriam convenientes para a separação dos sólidos por um mecanismo de deposição-flutuação, quando as duas fases sólidas puderem movimentar-se livremente. A separação poderia ser aumentada, aquecendo e resfriando várias vezes a liga acima e abaixo do ponto eutético. A ocorrência da segregação eutética provocaria na estrutura solidificada do lingote a formação de três zonas: (1) na região inferior, haveria o acúmulo de partículas enriquecidas de soluto; (2) na região intermediária, a fase eutética apresentaria-se em maior quantidade; e (3) na região superior, a fase rica em alumínio ocorreria em maior quantidade.

Ambrozio (2) observou a formação dessas três zonas em lingotes solidificados com velocidade de 4 cm/h a partir da base do lingote, conforme mostrado na figura 26. Contudo, este autor explicou esta ocorrência apenas com base na separação entre a fase UAl_4 e o líquido. Assim, haveria um empobrecimento de soluto no líquido, gerado pela precipitação do UAl_4 . O líquido empobrecido tenderia a homogeneizar-se por difusão com o líquido superior, a temperatura superior, com a composição deste tendendo à composição eutética.

Na figura 26 poderia ter ocorrido a segregação eutética. Contudo, a intensidade desta segregação dependeria do tempo em que a velocidade de crescimento foi mantida em 4cm/h. A avaliação qualitativa da importância desta segregação, na formação das

de se verifica a distribuição aproximadamente uniforme das concentrações de soluto.

Em alguns trabalhos foi admitida a possibilidade das refuções repetidas, utilizadas na obtenção das ligas Al-U, promoverem a segregação do urânio (3). Com base na teoria proposta no presente estudo não haveria qualquer relação direta entre a segregação e as refusões repetidas. Como as refusões diminuíam a quantidade de gás presente no metal durante a solidificação, a segregação inversa nas ligas solidificadas rapidamente deveria diminuir e, portanto, a técnica de refusões tenderia a melhorar a homogeneidade da liga. Nas ligas de Al-Cu, Flemings (33) e Piesche (80) sugerem que a medida que interface sólido/líquido dendrítica se afasta das faces refrigeradas, poderia ocorrer uma contração externa do metal. Este fenômeno provocaria um ligeiro afastamento entre o metal e o molde, aumentando a resistência térmica da interface metal/molde. Portanto, num certo estágio da solidificação se poderia ter uma temperatura acima daquela do estágio anterior. Esta ocorrência, juntamente com as pressões de contração e de gases, forçaria o transporte de líquido residual, empobrecido de soluto, no sentido da superfície do lingote.

Em adição, Flemings (33) sugere que no caso de solidificação unidirecional os gases tenderiam a reduzir a segregação inversa. A solidificação unidirecional promove gradientes térmicos mais altos e correntes de convecção menos intensas (114). Portanto, em determinadas condições, os gases poderiam passar a contribuir para a segregação normal. Como a região de extensa porosidade localizava-se essencialmente na região superior do lingote, estes argumentos estão de acordo com os resultados obtidos no presente estudo (Figs. 47, 49).

Observou-se que a distribuição do soluto poderia ser mais

heterogênea, em determinadas ocasiões, nas ligas obtidas com uma única fusão. Os resultados experimentais indicaram que este fato deveria estar relacionado com a homogeneização incompleta das ligas Al-45%U, antes do vazamento (Figs. 50, 51). Contudo, conforme foi visto, o tempo de solidificação é fundamental no modo de distribuição do soluto.

Além da possibilidade de aumentar a segregação do urânio, a liberação de gás no fim da solidificação criaria problemas adicionais de alimentação das cavidades de contração (85). Nas ligas com extensa zona sólido/líquido, nos estágios iniciais da solidificação há um movimento tanto de líquido como de sólidos para compensar as contrações de volume. Durante o estágio de alimentação, a superfície do metal no topo do montante permanece plana, curvando-se para baixo a medida que solidificação prossegue (Fig. 42). Atinge-se um ponto no qual o sólido não é capaz de mover-se rapidamente, após o que a malha sólida começa a desenvolver resistência. Deste ponto, as contrações de solidificação precisam ser alimentadas por correntes interdendríticas. Quando a corrente de líquido interdendrítico não pode mais alimentar determinados locais, o líquido isolado nesses pontos começa a solidificar lentamente, produzindo tensões que separam as dendritas sólidas. Se o lingote é bem alimentado, há um estágio onde o líquido flui entre as separações dendríticas, caldeando as trincas insipientes. Este fato resulta em regiões segregadas. Contudo, nas ligas Al-45%U, há o problema do excesso de gás, tornando a alimentação deficiente. Assim, a liberação de gás, após a solidificação de certa quantidade de líquido residual nas cavidades de contração e fraturas, impediria que a corrente líquida interdendrítica alimentasse estes locais. Isto ocorreria mesmo em locais não completamente isolados porque a pressão do gás poderia impelir o líquido de alimentação em sentido contrário. Consequen

temente, a corrente líquida não compensaria as tensões e fraturas abertas denominadas de "trincas de contração" poderiam aparecer num estágio anterior aquele previsto para uma liga não apresentando porosidades.

Nas ligas consideradas, o líquido residual deposita-se como uma película sobre os braços de dendritas e contornos de grão, impedindo o desenvolvimento de suficiente resistência da malha sólida até muito próximo do fim da solidificação. Portanto, as trincas de contração somente poderão ocorrer num intervalo relativamente estreito de temperaturas próximas da eutética (30). Isto explica o fato de ser constatado experimentalmente, nestas ligas, a tendência de formar trincas de contração geralmente na junção do montante com o corpo do lingote, no fim da solidificação (103). Uma estrutura semi-sólida colunar ou de grãos equiaxiais grosseiros é menos livre para compensar as tensões, pelo movimento tanto do sólido como do líquido. Portanto, ela poderia desenvolver suficiente resistência antes dos últimos estágios da solidificação. Este fato poderia ter sido o principal responsável pelo aumento dos defeitos por trincas de contração, nos lingotes solidificados com estruturas mais grosseiras no presente trabalho (Fig. 41). Esta hipótese também explicaria porque a adição de silício na liga Al-45%U, proposto por Thurber e Beaver (103, 105), eliminou os defeitos de trincas de contração ou porque altos gradientes térmicos aumentam este defeito.

A eliminação da porosidade no topo desses lingotes é extremamente difícil de ser obtida por técnicas convencionais de fundição ao ar. A técnica de fusões sucessivas empregada neste estudo não eliminou completamente a porosidade. Pela técnica de fusão e fundição sob vácuo tem sido obtido melhores resultados. Contudo, a eliminação do gás é ainda bastante difícil (22). Daniel (23) verificou que estes defeitos poderiam ser eliminados

mais facilmente por meio de técnicas de fundição centrífuga. O sucesso desta técnica depende da força centrífuga promovida. Se a força centrífuga for suficientemente alta, ela poderia substituir o montante na alimentação das regiões mais afastadas. Desde que a segregação positiva surge do movimento de cristais mais densos do que o líquido, altas velocidades de rotação iriam separar as fases sólida e líquida pela inércia (6,51). Daniel (23) constatou na fundição centrífuga com o eixo horizontal, elevada segregação positiva junto às faces refrigeradas. Contudo, a segregação vertical foi eliminada utilizando a técnica de alimentação pelo fundo do molde. Esta técnica impedia a permanência do metal líquido sobre o metal previamente solidificado e, também, evitava os efeitos de turbulência obtidos no vazamento convencional (94).

Nas ligas de alto conteúdo de urânio, mesmo utilizando técnicas que impeçam a nucleação de um excesso de cristais nos estágios iniciais da solidificação (por meio de técnicas adequadas de vazamento e pela eliminação das correntes de convecção), sente-se que a segregação, devido a corrente de líquido interdendrítico ainda seria um problema. Todavia, a eliminação das correntes de convecção nas ligas de pequena zona de solidificação, melhoraria consideravelmente a homogeneidade do urânio por causa da eliminação da segregação positiva. A solidificação com gradientes térmicos mais altos eliminaria as correntes de convecção natural e, portanto, o movimento de cristais para as regiões superiores do lingote. Isto poderia ser obtido através da fundição centrífuga com baixa velocidade de rotação, aplicação de campos de força e pela solidificação unidirecional (19, 114). O tempo de solidificação teria que ser apenas o suficiente para impedir o mecanismo de deposição das fases enriquecidas de soluto.

A elevada segregação positiva no centro do montante das

ligas Al-45%U, resultou da alimentação por correntes de líquido interdendrítico empobrecido de soluto (Fig. 47). Esta técnica incorreta de alimentação ocorreria quando o montante solidificasse com baixos gradientes térmicos verticais (Figs. 42, 43) (31). O lingotamento a partir de um líquido superaquecido em 200°C acima da linha "liquidus", deveria permitir a solidificação com gradientes térmicos verticais mais altos (74). Os resultados indicados no gráfico da figura 51, revelaram que a elevação dos gradientes térmicos produzia uma queda na concentração de soluto do montante. Este gráfico também mostra que não ocorreu corrente de líquido empobrecido de soluto no sentido do corpo do lingote. Este fato poderia estar relacionado com a pressão do gás nas cavidades de contração. Em adição, estes resultados indicariam que o transporte de líquido interdendrítico empobrecido de soluto ocorre exclusivamente do centro para a superfície refrigerada, na região superior do lingote. Portanto, também explicaria a origem do valor excessivamente alto da segregação negativa (Fig. 49), e da ausência de defeitos grosseiros na região externa do lingote (Fig. 42). Segundo Edwards e Spittle (29), nas ligas com larga zona de solidificação, os canais interdendríticos poderiam estender-se bastante na direção da superfície refrigerada do lingote. Em determinados casos, esses canais atingiriam a superfície do lingote. Portanto, o líquido empobrecido de soluto poderia alcançar a face refrigerada. Este fato provocaria pronunciados gradientes de concentrações horizontais na região superior do lingote (Fig. 49).

Na metade inferior do lingote, observou-se que tanto a segregação horizontal como vertical eram negativas e apresentavam uma distribuição de soluto aproximadamente uniforme (Figs. 47, 49). Vários mecanismos poderiam ter contribuído direta ou indiretamente para este modo de segregação. Com base nas equações 11 e

12, verifica-se que a segregação deve decrescer rapidamente logo após os primeiros estágios da solidificação. Contudo, no lingotamento convencional, a medida que a solidificação prossegue há uma interação entre as dendritas crescendo horizontal e verticalmente, que poderia afetar o modo de distribuição de soluto (109). Alguns autores (29, 38), admitem que pode ocorrer a decantação do líquido interdendrítico juntamente com o líquido à frente da interface geral de crescimento. A decantação produziria nas ligas solidificadas unidirecionalmente, com estrutura colunar, uma distribuição quase uniforme do soluto ao longo da altura do lingote. Este fato apoia o argumento de que a solidificação unidirecional poderia melhorar a homogeneidade das ligas Al-U, desde que não ocorra a deposição de sólidos. Se a decantação pudesse ser controlada, mesmo ocorrendo corrente de líquido interdendrítica, talvez fosse possível melhorar a homogeneidade da liga Al-45%U, com a técnica de solidificação unidirecional. Contudo, outros autores, admitem que a região inferior empobrecida de soluto poderia ser o resultado das correntes de líquido por convecção constitucional. Um modelo de convecção como aquele mostrado na figura 8, deveria ocorrer nas ligas onde a densidade do líquido, em contato com as dendritas, sofresse apreciável redução com o decréscimo da temperatura. Segundo McDonald e Hunt (67), em certos casos, esta corrente poderia ser mais importante sobre a macrosegregação do que aquela provocada pelo fenômeno de contração de volume. De acordo com a figura 8, na liga Al-45%U poderia haver uma corrente de líquido empobrecida de soluto no sentido da região inferior do lingote. Dependendo das diferenças de densidade, a corrente de líquido poderia retornar para as regiões de maior temperatura, ao longo do eixo central do lingote. Streat e Weinberg (99, 100) mostraram que no sistema Pb-Sn a corrente de líquido mais leve poderia retornar, somente quando ocorresse a

formação de líquido de menor densidade na região inferior do lingote (inversão de densidade). Em contrapartida, Standish (95) / opõem-se ao conceito de corrente de líquido por convecção constitucional e sugere que a segregação negativa, na metade inferior do lingote, seria o resultado do aprisionamento de líquido empobrecido de soluto na interação das dendritas crescendo tanto horizontal como verticalmente. Segundo Jaffrey (53, 54), a corrente de líquido induzida por diferenças de densidade não exerce nenhuma influência detectável sobre a macrosegregação.

Das hipóteses apresentadas como prováveis causas pelo aparecimento da distribuição aproximadamente uniforme e negativa na metade inferior do lingote, parece mais evidente a decantação do líquido. Contribui para tal evidência, ter-se observado um tempo menor para o aparecimento da segregação positiva quando foi reduzido o tempo de solidificação ou a distância na qual as dendritas poderiam crescer com comprimento constante. Contudo, também existe a possibilidade da região uniforme ter sido causada pelo mecanismo de interação entre dendritas ou pela corrente de líquido induzida por diferenças de densidades.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

1. A segregação do urânio aumenta a medida que a composição da liga alumínio-urânio desvia-se da eutética.

2. A técnica usual de preparação de ligas alumínio - urânio acarreta a segregação inversa do urânio. A segregação vertical constitui o principal problema de fundição.

3. Uma redução suficiente na velocidade de resfriamento atenua ou elimina a segregação vertical. Contudo, promove a segregação horizontal e torna a estrutura mais grosseira, aumentando a tendência da ocorrência de defeitos por trincas de contração nas ligas de maior conteúdo de urânio.

4. Um resfriamento suficientemente lento, promove a deposição de fases enriquecidas de soluto ou o mecanismo de deposição-flutuação. A segregação vertical torna-se extremamente pronunciada.

5. O sinal da segregação do urânio pode ser previsto em qualquer ponto da estrutura solidificada pela teoria de segregação inversa.

6. A segregação positiva nas regiões superiores dos lingotes surge quando nos estágios iniciais da solidificação ocorre a formação de uma quantidade de partículas maior do que aquela de equilíbrio e, posteriormente, estas partículas movem-se para a zona final de solidificação. A presença de grande quantidade de sólidos no fim da solidificação caracteriza a estrutura apresentando segregação positiva.

7. A segregação negativa próxima às faces refrigeradas do lingote surge, inicialmente, da corrente de líquido entre os canais dendríticos ou equiaxiais de fases enriquecidas de soluto e, pos

teriormente, do movimento das partículas enriquecidas de soluto para a zona final de solidificação.

8. Para composições de liga próximas da eutética, a corrente líquida entre os canais equiaxiais poderia tornar-se super-resfriada constitucionalmente, em altas velocidades de resfriamento. Neste caso, a fase α nucleia inicialmente, crescendo dendriticamente. A presença da fase α dendrítica com direcionalidade de crescimento, apresentando eutético interdendrítico e poucas partículas, caracteriza a estrutura com segregação negativa.

9. Para composições de liga onde ocorre inicialmente o crescimento de colônias eutéticas ou de fases dendríticas enriquecidas de soluto, o líquido à frente da interface geral de crescimento estaria subresfriado constitucionalmente. Portanto, as partículas estariam crescendo numa condição de subresfriamento e a composição do líquido entre os canais equiaxiais apenas aproximaria-se da composição eutética interdendrítica. A presença de colônias eutéticas, dendritas com direcionalidade de crescimento e eutético interdendrítico, caracteriza a estrutura apresentando segregação negativa.

10. A segregação excessivamente pronunciada, nas regiões superiores dos lingotes de ligas de alto conteúdo de urânio, foi favorecida pela ocorrência dos seguintes fatos: baixos gradientes verticais de temperatura e presença de gases associados a uma extensa zona sólido/líquido na direção da superfície do lingote.

11. A segregação negativa e aproximadamente uniforme na metade inferior dos lingotes de alto conteúdo de urânio pode ter sido favorecida pela decantação do líquido interdendrítico juntamente com o líquido à frente da interface geral. Também existe a possibilidade dos fenômenos de interação entre dendritas e de corrente de

líquido induzida por diferenças de densidades, terem contribuído para essa ocorrência.

12. A segregação normal resulta da rejeição de líquido empobrecido de soluto à frente da interface geral com micromorfologia de crescimento dendrítica. Isto somente ocorre quando a velocidade de resfriamento é suficientemente baixa para impedir o fenômeno de segregação inversa. Portanto, assume-se a possibilidade das dendritas crescerem nos estágios iniciais de solidificação com composições entre K_0C_0 e C_0 . Pelas estruturas de solidificação, este fato deveria contribuir para a segregação normal e, em determinados casos, poderia contribuir para a segregação inversa.

13. A concentração de soluto no líquido exerce importante influência na forma de crescimento das dendritas de alumínio e de UAl_3 . A fase UAl_3 apresenta tendência para o crescimento facetado com o decréscimo da concentração de soluto do líquido. Contudo, em líquidos enriquecidos de soluto, as dendritas dessa fase apresentam-se principalmente com interface de crescimento não-singular.

14. Considerando-se super-resfriamento constitucional, o conceito proposto por Mollard e Flemings fornece um critério para explicar a formação das fases α dendrítica e de crescimento conjunto. Em função das velocidades de crescimento e das concentrações de soluto, obtêm-se curvas de gradiente de temperatura críticas que indicam as regiões de estabilidade para o crescimento destas estruturas.

15. A utilização de técnicas de fundição que diminuam a formação de um excesso de partículas, nos estágios iniciais de solidificação, irá melhorar a homogeneidade da liga. A solidificação unidirecional é uma das técnicas aplicáveis. Nas ligas com compo

sições próximas da eutética a solidificação unidirecional diminui a segregação do urânio. Para ligas com conteúdos elevados de urânio, o controle da decantação do líquido interdendrítico na solidificação unidirecional, deveria melhorar a homogeneidade dessas ligas. Contudo, o crescimento de uma estrutura colunar poderia aumentar a tendência da ocorrência de defeitos por trinca de contração.

3. Importância da corrente de líquido induzida, por diferenças de densidade, na segregação do urânio.

Mencionou-se na discussão uma provável importância da inversão de densidade no modo de segregação do urânio. Experiências de solidificação unidirecional favoráveis para que este tipo de segregação ocorra, poderiam elucidar a importância deste mecanismo na segregação do urânio.

4. Estudo da segregação eutética em ligas alumínio-urânio.

Foram discutidos os fatores que devem influenciar na separação de sólidos por um mecanismo de deposição-flutuação. O exame visual das microestruturas, obtidas por solidificação unidirecional com diferentes tempos de solidificação na temperatura eutética, poderia contribuir para um melhor entendimento deste assunto.

5. Estudos de técnicas de fundição para melhorar a homogeneidade do urânio.

Foram discutidos os fatores que devem melhorar a homogeneidade das ligas Al-U. Uma investigação em que se controlasse a decantação de líquido interdendrítico na solidificação unidirecional de ligas de alto conteúdo de urânio, deveria mostrar uma diminuição da segregação vertical. A utilização de técnicas de alimentação adequadas, fundição centrífuga e controle dos gradientes verticais de temperatura poderiam ser considerados. Este estudo deveria indicar técnicas de fundição que reduzissem a se

gregação do urânio, sem promover a formação de estruturas ou defeitos indesejáveis, sob o aspecto de fundição.

6. Estudo da influência da velocidade de crescimento e da concentração de urânio na estrutura da liga Al-U.

Um estudo quantitativo da velocidade de crescimento e da concentração de urânio da liga, com o objetivo de determinar com exatidão as curvas críticas de gradiente de temperatura, poderia esclarecer a influência dessas variáveis sobre a morfologia e estabilidade das microestruturas de solidificação das ligas hipereutéticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, B.C. & ISSEROW, S. Segregation at the eutectic temperature. Acta metall. 5: 465-72, 1957
2. AMBROZIO Fº, F. Microestruturas de solidificação de ligas alumínio-urânio. São Paulo, 1973. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
3. AMBROZIO Fº, F.; QUADROS, N.F.; HAYDT, H.M.; SOUZA SANTOS, T.D. Estudo da fabricação de elementos combustíveis planos com núcleo de liga alumínio-urânio. Metalurgia (São Paulo), 32 (222): 327-33. , 1976.
4. ANDREWS, K.W. & GOMER, C.R. Use of radioactive isotopes in solidification studies of steel. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on ...held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P. 363-9. (ISI, Publication - 110).
5. 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, Oct. 1954. (NMI - 1118).
6. BEELEY, P.R. Discussion three, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P. 411. (ISI, Publication - 110).

7. BILONI, H. Discussion two, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P. 403. (ISI, Publication - 110).
8. BLANK, J.R. & PICKERING, F.B. Effect of solidification in large ingots on segregation of non-metallic inclusions. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on..., held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P. 370-6. (ISI, Publication - 110).
9. BOUCHER, R. Study of aluminium-uranium alloys - Application to the Solid state transformation UAl_3-UAl_4 . J. Nucl. Mat., 1: 13-27, Apr. 1959. =
10. 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. (LOP-2).
11. BRAMFITT, B.L. & LEIGHLY JR., H.P. A metallographic study of solidification and segregation in cast aluminium-uranium alloys. Metallography, 1: 165-93, Nov.1968.
12. BRODY, H.D. Impact of solidification research on metals processing. In: CENTRO REGIONAL DE AYUDA TÉCNICA. III Interamerican conference on materials technology: proceedings of the conference on materials technology, held at Rio de Janeiro from 14-17 August 1972. Mexico, 1972. P.461-70.
13. BURTON, S.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. J. Chem. Phys., 21 (11): 1987-91, Nov.1953.

14. CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F.; HAYDT, H.M.; CAPOCCHI, J.D.T. Desenvolvimento de placas combustíveis contendo núcleo de ligas Al-20%U e Al-20%U - 0,8%Si. Metalurgia, (São Paulo), 24 (131) : 781-7, 1968.
15. CHADWICK, G.A. Controlled eutectic growth. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London , 1968. P.138-48. (ISI - Publication-110).
16. CHALMERS, B. Principles of solidification. New York, N.Y. Wiley, 1964, P.126-291.
17. CHALMERS, B. The structure of ingots. J. Aust. Inst. Met., 8: 255-63, 1965.
18. COLE, G.S. Inhomogeneities and their control via solidification. Metall.Trans., 2(2): 357-69, 1971.
19. COLE, G.S. Discussion three, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London , 1968. P.411. (ISI, Publication-110).
20. COLE, G.S. & BOLLING, G.F. Importance of fluid motion during ingot solidification. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on ... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.323-9. (ISI, Publication-110).
21. COPLEY, S.M.; GIAMEI, A.F.; JOHNSON, S.M.; HORNBECKER, M.F. The origin of freckles in unidirectionally solidified casting. Metall. Trans., 1(8): 2193-204, 1970.

22. DANIEL, N.E.; FOSTER JR., E.L.; DEMASTRY, J.A. BAUER, A.A.; DICKERSON R.F. Study of aluminium alloys containing up to 45 w/o uranium. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Apr. 1957. (BMI-1183).
23. DANIEL, N.E.; FOSTER JR., E.L.; DICKERSON, R.F. Centrifugal casting of aluminium-uranium alloys. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, July 1959. (BMI-1363).
24. DAYTON, R.W. & TRIPTON JR., C.R. Progress relating to civilian applications during February 1959. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst., Mar. 1959. (BMI-1324).
25. DOBATKIN, V.I. & ANOSHKIN, N.F. Criteria for the development of direct and inverse segregation in castings. Izv.Akad.Nauk SSSK , Met., 5: 100-7, Sep. Oct. 1975.
26. DOHERTY, R.D. & FEEST, A. Solute measurements during solidification of binary alloys. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.102-7. (ISI, Publication-110).
27. DOHERTY, R.D.; FEEST, E.A.; HOLM, K. Dendritic solidification of Cu-Ni alloys. I. Initial growth of dendrite structure. Metall. Trans., 4 (1): 115-24, Jan. 1973.
28. DUERRSCHNABEL, W. & LANGE, E.H. The continuous casting of aluminium-uranium alloys. Z. Metallk., 57: 451-4, Jun. 1966.
29. EDWARDS, K.P. & SPITTLE, J.A. Inverse segregation in unidirectionally solidified Al-Cu alloys. Metall. Trans., 3(4): 1004-5 , Apr. 1972.

30. FLEMINGS, M.C. Solidification processing. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1974.
31. FLEMINGS, M.C. Discussion one, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.397. (ISI, Publication-110).
32. FLEMINGS, M.C. Application of solidification theory to large castings and ingots. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.277-88 (ISI Publication-110).
33. FLEMINGS, M.C. Discussion one, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.401. (ISI, Publication-110).
34. FLEMINGS, M.C. & NEREO, G.E. Macrosegregation: Part I. Trans.Met. Soc. AIME, 239: 1449-61, Sep. 1967.
35. FLEMINGS, M.C. & NEREO, G.E. Macrosegregation: Part II. Trans. Met. Soc. AIME, 242: 41-9, Jan. 1968.
36. FREITAS, C.T. Redução de tetrafluoreto de urânio por magnésio. Estudo experimental da influência de algumas variáveis. Metalurgia (São Paulo), 24 (123): 131-8, 1968.
37. FREITAS, C.T.; CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F.; CAPOCCHI, J.D.T. Fusão e lingotagem de urânio sob vácuo em forno elétrico de laboratório. Metalurgia(São Paulo), 24 (125): 137-280, 1967.

38. FRICKE JR., W.G. Time dependence of inverse segregation. Trans. Met. Soc. AIME, 245: 1126-8, 1969.
39. GENTILE, E.F. Metalografia de ligas alumínio-urânio. Metalurgia (São Paulo), 24 (124): 187-92. 1968.
40. GIAMEI, A.F. & KEAR, B.H. On the nature of freckles in nickel base superalloys. Metall. Trans., 1(8): 2185-91, 1970.
41. GORDON, P. & KAUFMANN, A.R. Uranium-aluminium and uranium iron. Trans. Met. Soc. AIME, 188: 182-94, 1950.
42. HAWORTH, C.W. Discussion one, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.402. (ISI, Publication-110).
43. HAYDT, H.M. Redução de óxido de zircônio por magnésio em solução em zinco. São Paulo, 1972. (Tese de doutoramento, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
44. HAYDT, H.M. & CINTRA, S.H. Nota preliminar sobre a fabricação de elementos combustíveis planos contendo núcleo de liga Al-U. Metalurgia (São Paulo), 23: 955-9. dez. 1967.
45. HAYNES, W.B. & LORENZ, F.R. Preparation of uranium alloys by melting. Pittsburgh, Pa. Bettis Atomic Power Lab., Feb. 1956. (WAPD-PWR-FEM-106).
46. HEBDITCH, D.J. & HUNT, J.D. Fluid motion within the partially solid region of a casting. Metall. Trans., 4(8): 2008-10, Aug. 1973

47. HEBDITCH, D.J. & HUNT, J.D. Observations of ingot macrosegregation on model systems. Metall.Trans., 5(7): 1557-64, Jul. 1974
48. HELLAWELL, A. Some quantitative aspects of coring. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.83-6. (ISI, Publication-110).
49. HIDNERT, F. & PEFFER, E.L. National Bureau of Standards. Mar.1950 apud. 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 system. Cambridge, Mass., Nuclear Metals, Oct. 1954. (NMI-1118).
50. HOWSON, H.O. Macrostructural comparison of centrifugal and static castings. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.334-348. (ISI, Publication-110).
51. HOWSON, H.O. Discussion three, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London , 1968. P.410. (ISI, Publication-110).
52. HUNT, J.D. Discussion two, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London,1968. P.406. (ISI, Publication-110).
53. JAFFREY, D. The importance of solute-induced interdendritic fluid flow in macrosegregation. Metal Sci., 9(1): 13-17, Jan.1975

54. JAFFREY, D. Discussion of "interdendritic fluid flow and macrosegregation; influence of gravity. Metall. Trans., 2(6): 1745-6 , Jun. 1971.
55. JACKSON, R.J. Metallographic study of segregation in uranium base niobium alloys. Metallography, 6: 347-59, 1973.
56. JACKSON, K.A.; HUNT, J.D.; UHLMANN, D.R. The origin of the equiaxed zone in castings. Trans. Met. Soc. AIME, 236: 149-58, 1966.
57. KATAMIS, T.Z.; COUGHLIN, J.C.; FLEMINGS, M.C. Influence of coarsening on dendrite arm spacing. Trans. Met. Soc. AIME, 239: 1504-11 1967.
58. KERR, H.W. & WINEGARD, W.C. Structures of Bi-Sn and Bi-Te eutectics Can. Metall. Q., 6(1): 55-65, 1967.
59. KIRKALDY, J.S. & YOUDELIS, W.V. Contribution to the theory of inverse segregation. Trans. met. Soc. AIME, 212: 833-40, 1958.
60. KIRKWOOD, D.H. Discussion one, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London , 1968. P.401. (ISI, Publication-110).
61. KLEIN, J.L. Uranium and its alloys. In: KAUFMANN, A.R., editor. Nuclear reactor fuel elements metallurgy and fabrication. New York N.Y. Wiley, 1962. P.31-85.

62. LAKELAND, K.D. & HOGAN, L.M. The coupled zone concept applied to solidification of cast irons. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.213-23. (ISI, Publication-110).
63. LANGERWEGER, J. & HORNING, K.O. The advantages of rapid solidification in aluminium alloy ingots for foundry purposes. Giesserei, 59(23): 686-90, Nov. 1972.
64. 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.
65. LYMAN, T., editor. Metals handbook, v.1: properties and selection of metals. 8.ed. Metals Park, Ohio, American Society for metals, 1961.
66. MAIN, A.R. Determination of uranium by reduction with stannous chloride. Analyt. Chem., 26(9): 1507-9, Sep. 1954.
67. MCDONALD, R.J. & HUNT, J.D. Fluid motion through the partially solid regions of a casting and its importance in understanding A type segregation. Trans.Met.Soc. AIME, 245: 1993-7, Sep. 1969.
68. MCDONALD, R.J. & HUNT, J.D. Convective fluid motion within the interdendritic liquid of a casting. Metall. Trans., 1(6): 1787-8 Jun. 1970.
69. MEHRABIAN, R.; KEANE, M.A.; FLEMINGS, M.C. Experiments on macrosegregation and freckle formation. Metall. Trans., 1(11): 3238-41, Nov. 1970.

70. MEHRABIAN, R.; KEANE, M.A.; FLEMINGS, M.C. Interdendritic fluid flow and macrosegregation, influence of gravity. Metall. Trans. 1(5): 1209-20, 1970.
71. MILLER, W.A. & CHADWICK, G.A. Growth forms and equilibrium shapes of crystals in the melt. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.49-56.
72. MITAMURA, N.; MARUYA, K. & KIMURA. Studies of Al-U alloys. Nippon Genshiryoku Gakkaishi, 5: 467-75, Jun. 1963.
73. MOLLARD, F.R. & FLEMINGS, M.C. Growth of composites from melt. Trans. Met. Soc. AIME, 242: 1275-9, 1968.
74. MORANDO, R.; BILONI, H.; COLE, G.S.; BOLLING, G.F. The development of macrostructure in ingots of increasing size. Metall.Trans. , 1(5): 1407-12, May 1970.
75. NAKANO, K.; SUZUKI, K.; OYA, S. Effects of solidification variables on inverse segregation in Cu-Sn alloys. Imono, 45(11): 954-61 , Nov. 1973.
76. NAKANO, K.; SUZUKI, K.; TAKADA, T.; OYA, S. Effects of absorbed gases on inverse segregation in Cu-Sn alloys. Imono, 45(10):878-86, Oct. 1973.
77. NORTHCOTT, L. Constitution of steel and effect differential solidification on segregation. J. Iron Steel Inst., 132: 219, 1935.

78. OHNO, A. Compositional depression of undercooling and formation of segregation between columnar and equiaxed crystal zones. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.349-55. (ISI, Publication-110).
79. PFANN, W.G. Principles of zone melting. Trans.Met.Soc. AIME, 194: 747-53, 1952.
80. PIESCHE, R.G. Discussion one, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.401. (ISI, Publication-110).
81. PRATES, M.; CARDOSO, R.; PIRES, O.S. Segregação de soluto na solidificação de lingotes. Metalurgia (São Paulo), 28(181): 875-82, 1972.
82. PRATES, M. & CARDOSO, R. Microsegregação interdendritica em lingotes de liga Al-4 % Cu solidificados unidirecionalmente. Metalurgia (São Paulo), 32(222): 311-8, 1976.
83. PRATES, M. & PIRES, O.S. A resistência térmica da interface metal/molde e sua importância na solidificação de lingotes. Metalurgia (São Paulo), 29(184): 157-64, 1973.
84. REYNOLDS, J.H. Nuclear Engineering Department Progress Report, August, 1961. Upton, N.Y., Brookhaven National Laboratory, Jan.1962 (BNL-696).
85. RHINES, F.N. Non-ferrous metallography notes. Pittsburgh, Pa., The light metals, 1953.

86. ROUGH, F.A. & BAUER, A.A. Constitution of uranium and thorium alloys. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, Jun. 1958 . (BMI-1300).
87. ROY, P.R. Determination of alpha-aluminium solid solubility limits in the aluminium-plutonium systems. J.nucl.Mater., 11: 59-66 , Jan. 1964.
88. SALLER, H.A. Preparation, properties, and cladding of aluminium - uranium alloys. Prog.nucl. Energy, Ser. 5, Metallurgy and Fuels, 1: 535-43, 1956.
89. SALTER, W.M.J. & WAUDBY, P.E. Discussion three, session C. In:THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.412-4. (ISI, Publication-110).
90. SAMOILOV, A.G.; KASHTANOV, A.I.; VOLKOV, V.S. Dispersion - fuel nuclear reactor elements. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1968:
91. SCHEIL, E. Metallforschung, 2: 69, 1947. Apud: KIRKALDY, J.S. & YOUDELIS, W.V. Contribution to the theory of inverse segregation. Trans. Met. Soc. AIME, 212: 833-40, 1958.
92. SOUTHIN, R.T. Nucleation of the equiaxed zone in cast metals. Trans. Met. Soc. AIME, 239: 220-5, 1967.
93. SOUTHIN, R.T. Dynamic nucleation of solidifying metals. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.305-8. (ISI, Publication-110).

94. SPITTLE, J.A.; DELLAMORE, G.W.; SMITH, R.W. Formation of equiaxed zone in small ingots. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.318-22. (ISI, Publication-110).
95. STANDISH, N. Discussion of "fluid motion through the partially solid regions of a casting and its importance in understanding A type segregation". Metall. Trans. 1(7): 2026-29, July, 1970.
96. STEWART, M.J. & WEINBERG, F. Fluid flow through a solid-liquid dendritic interface. Metall. Trans., 3(1): 333-7, Jan. 1972.
97. STEWART, M.J.; MacAULAY, L.C. ; WEINBERG, F. Macrosegregation in castings rotated and oscillated during solidification. Metall. Trans., 2(1): 169-73, Jan. 1971.
98. STORHOK, V.W.; BAUER, A.A.; DICKERSON, R.F. A study of the liquidus in aluminium-uranium alloys. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute, May, 1958. (BMI-1264).
99. STREAT, N. & WEINBERG, F. Pipe formation in Pb-Sn alloys. Metall. Trans., 3: 3181-4, Dec, 1972.
100. STREAT, N. & WEINBERG, F. Macrosegregation during solidification resulting from density differences in the liquid. Metall. trans. 5(12): 2539-47, Dec. 1974.
101. SWINDEN, T. Heterogeneity of steel ingots. J. Iron Steel Inst. , 135: 15-21, 1937.

102. THURBER, W.C. & BEAVER, R.J. Segregation in uranium-aluminum alloys and its effects on the fuel loading of aluminium-base fuel elements. In: THE REACTOR fuel measurement techniques symposium , held at Kellogg Center, Michigan State Univ., East Lansing, Michigan, June 18-20, 1958. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, sem data. P.9-29. (TID-7560; ORNL-2476).
103. THURBER, W.C. & BEAVER, R.J. Silicon modified uranium-aluminum alloys for foreign reactor applications. IMD spec. Rep. Ser., 5(7): : 57-62, 1958.
104. THURBER, W.C.; ERWIN, J.H.; BEAVER, R.J. The application of a nominal 48 wt % U-Al alloy to plate-type aluminum research reactor fuel elements. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory , Mar. 1958. P.1-31. (ORNL-2351).
105. THURBER, W.C. & BEAVER, R.J. Development of Si-modified 48 wt % U-Al alloys for Al-plate-type fuel elements. Oak Ridge, Tenn. , Oak Ridge National Laboratory, Mar. 1959. P.1-47. (ORNL-2602).
106. TILLER, W.A.; JACKSON, K.A.; RUTTER, J.W.; CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. Acta Metall. 1: 428-37, Jul. 1953.
107. TRIVEDI, R. Growth of dendritic needles from a supercooled melt. Acta Metall., 18(3): 287-96, Mar. 1970.
108. VAN AUDENHOVE, J. & BRULMANS, J. Density as a non-destructive measure of composition of U/Al alloys. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, sem data. (AERE-R-5097, Paper 30).

109. VERHOEVEN, J. Macrosegregation during growth of a dendrite array into a stirred melt at near steady state conditions. Metall.Trans. 2(9): 2673-80, Sep. 1971.
110. VOSSKÜHLER, H. Inverse segregation a comprehensive presentation. Metall., 25(5): 500-6, May 1971.
111. WASHBURN, E.W., editor. International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, v.3. New York, N.Y. , McGraw-Hill, 1928.
112. WATSON, J.H. Liquation or "Inverse segregation in the silver-copper alloys. J. Inst. Metals, 35: 347-58, 1932.
113. WEAST, R.C., editor. Handbook of chemistry and physics: a ready - reference book of chemical and physical data. 52.ed. Cleveland , Ohio, CRC, 1971.
114. WEINBERG, F. Discussion one, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London , 1968. P.401. (ISI, Publication-110).
115. WEINBERG, F. & BUHR, R.K. Solidification studies of steel castings. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.295-304. (ISI, Publication-110).
116. WHITE, J. F. Uranium alloy newsletter, n^o 9. Washington, D.C. , U.S. Atomic Energy Commission, Nov. 1954. (WASH-156).

117. WILKINSON, W.D. Uranium metallurgy. New York, N.Y., Interscience, 1962, P.1091.
118. WINEGARD, W.C. & CHALMERS, B. Supercooling and dendritic freezing in alloys. Trans. ASM, 46: 1214-23, 1954.
119. YOUDELIS, W.V. Theory of inverse segregation. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.112-18. (ISI, Publication-110).
120. YOUDELIS, W.V. Discussion one, session C. In: THE IRON AND STEEL INSTITUTE. The solidification of metals: proceedings of the conference on... held at Brighton from 4-7 December 1967. London, 1968. P.397. (ISI, Publication-110).