

CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA DE CÉRIO METÁLICO ELETRODEPOSITADO EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS

THOMAZ AUGUSTO GUIARD RESTIVO (1)
ELISABETE JORGE PESSINE (2)
NICOLAU DE ALMEIDA SANTOS (3)
EDVAL GONÇALVES DE ARAUJO (4)

- (1) Mestre em Ciências, Eng^o Metalurgista do LABMAT - COPESP/ARAMAR
(2) Doutora em Ciências, Engenharia e Ciências dos Materiais - IPEN - CNEN/SP
(3) Eng^o Metalurgista do LABMAT - COPESP/ARAMAR
(4) Mestre em Ciências, Eng^o Metalurgista do LABMAT - COPESP/ARAMAR

RESUMO

A análise metalográfica é utilizada na avaliação da microestrutura de cério metálico eletrodepositado a partir de misturas fundidas de $CeCl_3 + KCl-NaCl$. As técnicas de preparação de amostras de cério foram desenvolvidas apesar de problemas relativos à alta reatividade do metal ao ar.

O metal apresenta estrutura bruta de fusão, com presença de precipitados e inclusões de óxidos compostos de Ce e Fe, segundo a análise por MEV com EDAX. A quantificação das frações volumétricas conduzida no analisador de imagens demonstra que a quantidade de óxidos presentes não depende do teor de água inicial da carga de eletrólise, mas sim da densidade de corrente catódica e do esgotamento do soluto a ser decomposto.

INTRODUÇÃO

O IPEN tem desenvolvido linhas de pesquisa em eletrólise de sais fundidos para a obtenção de metais reativos de alto interesse tecnológico, dentre os quais destacam-se os metais de terras-raras. A fase inicial deste programa envolveu a eletrodeposição de cério metálico em meio de cloretos fundidos [1, 2].

O reator eletrolítico desenvolvido opera sob atmosfera controlada, eletrodepositando o metal no estado líquido sobre um cátodo de W. A temperatura do banho eletrolítico é mantida pela imposição de corrente alternada entre dois ânodos de grafite. A parte inferior da célula é refrigerada pela ação de um trocador de calor de cobre, permitindo a coleta das gotas metálicas sobre uma camada de sal sólido. O metal resulta de alta pureza, visto que não entra em contato com o cadinho de grafite.

O eletrólito utilizado consiste em uma mistura de CeCl_3 (soluto) e NaCl-KCl equimolar, com teores de cloreto de cério de 30, 40 e 50% em massa. As temperaturas típicas de eletrólise situam-se na faixa 800-850°C.

O presente trabalho aborda a análise metalográfica dos nódulos de cério produzidos, visando identificar os componentes das fases presentes e quantificar a percentagem volumétrica de inclusões e precipitados na matriz, procurando relacionar as causas da incorporação de impurezas. Foram utilizadas as instalações do laboratório metalográfico, um microscópio eletrônico de varredura (MEV) dotado de EDAX e um analisador de imagens, equipamentos integrantes do Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) da COPESP/ARAMAR.

TÉCNICA METALOGRÁFICA

Os metais de terras-raras são, em geral, muito reativos com o oxigênio do ar e água ou umidade, o que foi amplamente constatado durante o estabelecimento de métodos de lixamento, polimento e ataque para as amostras de cério metálico. A tendência de formação de camadas de óxido durante o polimento impede a obtenção de superfícies claras de brilho metálico, mesmo utilizando fluidos refrigerantes que isolem a superfície metálica do ar. Após uma sequência de panos de polimento, a superfície mostrava-se inevitavelmente escurecida.

Apesar das dificuldades, estabeleceu-se o seguinte procedimento de preparação de amostras de cério metálico para a observação metalográfica:

- Seccionamento dos nódulos em disco de corte sob óleo, em baixa velocidade
- Embutimento em resina de cura a frio
- Sequência de lixas de carbeto de silício: granulometria 280, 400, 600, 1200; lubrificante: querosene
- Polimento: panos semi-duros com pasta de diamante 6 e 3 μm ; lubrificante: querosene
- Pré-ataque: ácido nítrico concentrado e glicerol (6:5 partes em volume), aplicado vigorosamente com algodão, até obter superfície metálica brilhante
- Ataque: nital 2%, por 2-3 min

O fluido de lixamento/polimento indicado é o querosene devido a alta molhabilidade da superfície metálica, baixa viscosidade e boas propriedades como refrigerante [3]. A utilidade excessiva do cério metálico causa a deformação da superfície, mascarando a presença de riscos e buracos, os quais somente são revelados após o ataque. Recomenda-se, portanto, proceder o lixamento e polimento sob pressões reduzidas, em baixas velocidades. Entretanto, a prática de laboratório demonstrou que é necessário exercer certa pressão sobre a amostra, trabalhando em velocidades medianas, caso contrário a taxa de oxidação da superfície supera a velocidade de retirada de material.

Após o ataque, as amostras devem ser observadas ao microscópio em 5 minutos, após o que torna-se excessivamente oxidada devido a ação do ar.

ANÁLISE METALOGRÁFICA NO MEV

Foram analisadas 3 amostras de cério, obtidas em eletrólises cujos teores de água do material de partida (CeCl_3) eram baixo, médio e alto, respectivamente, em relação à faixa de umidade

normalmente encontrada na carga. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL30, com análise de raio-X por energia dispersiva EDAX PV9800.

O MEV foi empregado como recurso para preservar as superfícies da oxidação ao ar, possibilitando uma análise mais prolongada, já que as amostras são acomodadas no interior de uma câmara de alto vácuo (10^{-5} mmHg).

A micrografia do cério metálico, *Figura 1*, mostra uma matriz bruta de fusão, com presença de dois tipos de precipitados de óxidos com diferentes morfologias: um de forma alongada, localizado preferencialmente nos contornos de grão, e outro poligonal, situado no interior dos grãos. Independente da sua morfologia, ambos têm como principais constituintes o Ce e o Fe, conforme o espectro mostrado na *Figura 2*.

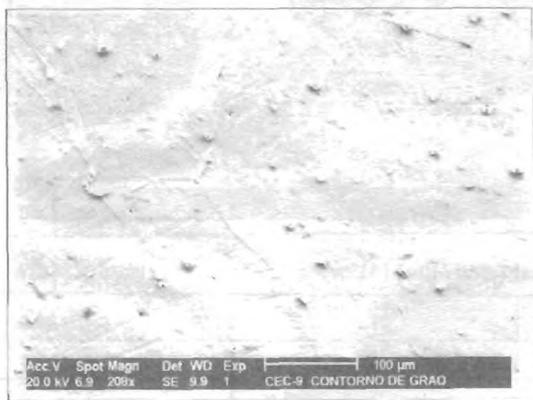


Figura 1. Micrografia de cério metálico (208x) - precipitados de óxidos no contorno e interno ao grão

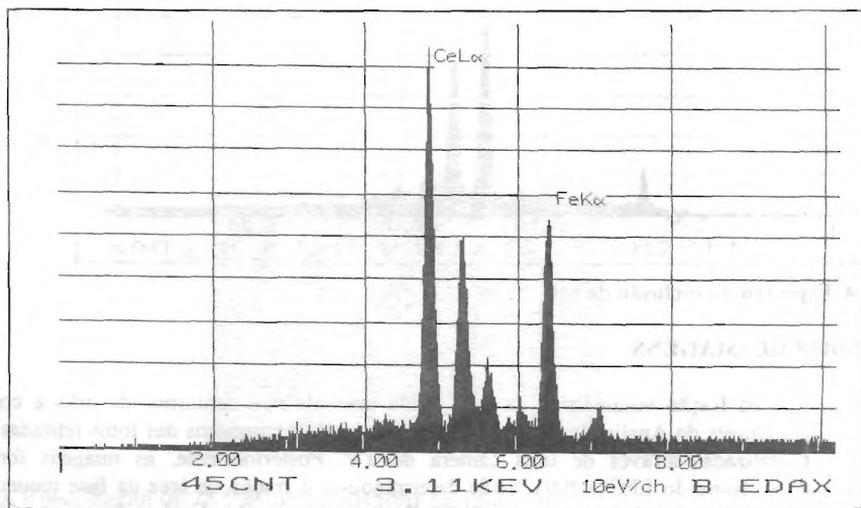


Figura 2. Espectro de raio-X dos precipitados.

Em algumas amostras encontrou-se raras inclusões de sal, *Figura 3*, cuja composição apresenta K, Ce e cloro, de acordo com o espectro mostrado na *Figura 4*, consistindo de porções do eletrólito aprisionadas no interior do metal.



Figura 3. Inclusão de sal (eletrólito) (419×).

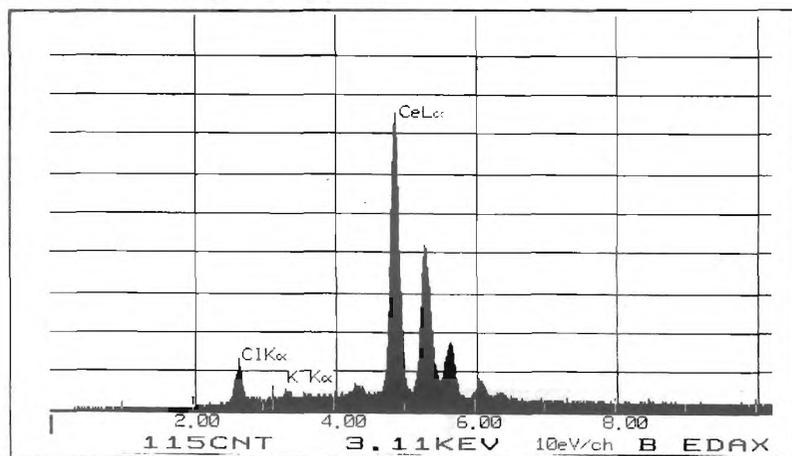


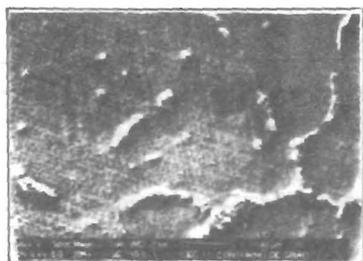
Figura 4. Espectro da inclusão de sal.

ANALISADOR DE IMAGENS

A determinação da fração volumétrica da fase óxida presente nos contornos de grão e como inclusões foi feita através do Analisador de Imagens LECO 2001. As imagens das fotos retiradas no MEV foram digitalizadas através de uma câmera de TV. Posteriormente, as imagens foram processadas pelo software do LECO 2001, onde determinou-se a fração de área da fase requerida (Aa), que é numericamente igual à fração volumétrica (Vv), em uma seção aleatória da amostra [4].

A *Figura 5* apresenta as imagens obtidas das 3 amostras, enquanto que a *Figura 6* mostra a colorização dos precipitados, visando a contagem da fração de área através do software.

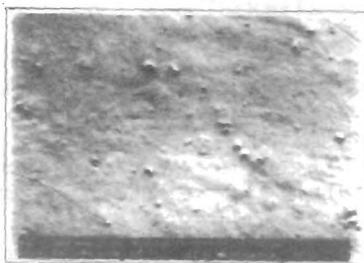
A *Tabela 1* reúne os dados de fração volumétrica em função de alguns parâmetros de eletrólise e do teor de água do CeCl_3 (soluto da eletrólise ígnea), para cada amostra.



(A)



(B)



(C)

Figura 5. Imagens obtidas para as amostras com teores de água no material de partida de eletrólise (CeCl_3) de: (A) 5,2% ; (B) 10,6% ; (C) 23,9%.

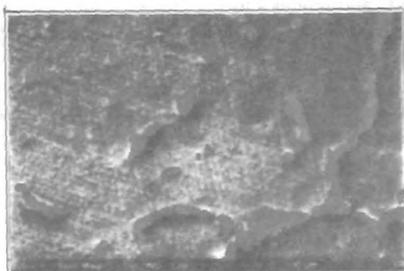


Figura 6. Colorização de 2ª fase no analisador de imagens.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Restivo, T.A.G.; Pessine, E.J. Aspects of Liquid Cerium Electrodeposition in Molten Halide Media. IIIrd International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, Paris, Jul 16-20, 1991. p. 533.
- [2] Restivo, T.A.G. Desenvolvimento de Processo de Eletrolise em Meio de Sais Fundidos para a Produção de Metais de Terras-Raras Leves. A Obtenção do Cério Metálico. Dissertação de Mestrado. IPEN-CNEN/SP. 1994.
- [3] Love, B. Chap. 15. Metallography of The Rare-Earth Metals. In: Spedding, F. H.; Daane, A. H., ed. The Rare Earths. John Wiley & Sons, 1961.
- [4] Underwood, E. E. Quantitative Stereology. Addison-Wesley, 1970.
- [5] Senlin, D.; Dingxiang, T. Some Progress in Study on Preparation of Rare Earth Metals and Their Alloys By Fused Salt Electrolysis in China. New Frontiers in Rare Earth Science and Applications, Beijing, China, 1985. Proceedings. Academic Press, 1985. v.II, p.1117.
- [6] Fernandes, N. T. A Produção de Cloreto e Fluoreto de Cério III. Relatório de Bolsa de Iniciação Científica do CNPq, Período 01/02/90-01/02/91. São Paulo, IPEN-CNEN/SP.
- [7] Block, F. E.; Campbell, T. T. Chap. 7. Rare-Earth and Yttrium Halides for Metal Production - Chlorides, Bromides, Iodides. In: Spedding, F. H.; Daane, A. H., ed. The Rare Earths. John Wiley & Sons, 1961.
- [8] Combes, R.; Leveclut, M. N.; Tremillon, B. Oxo-Acidity and Its Influence on the Electrochemical Properties in Molten Mixtures of $CeCl_3$ and Equimolar NaCl-KCl, At 1000 K. *Electrochimica Acta*, Vol.23, pp1291-1295, 1978.