

METALOGRAFIA DE LIGAS ALUMÍNIO-URÂNIO

ERBERTO FRANCISCO GENTILE



PUBLICAÇÃO IEA N.º **164**
Junho — 1968

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO - BRASIL

METALOGRAFIA DE LIGAS ALUMÍNIO-URÂNIO

Erberto Francisco Gentile

Divisão de Metalurgia Nuclear
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 164

Junho - 1968

Separata de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", vol. 24, nº 124, março, p. 187-192, 1967.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Uriel da Costa Ribeiro

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof. Dr. Luis Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Director: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico de IEA

Prof. Dr. José Noura Gonçalves	}	pela USP
Prof. Dr. José Augusto Martins		
Prof. Dr. Rui Ribeiro Branco	}	pela CSN
Prof. Dr. Theodoro M. I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -

Chefe: Prof. Dr. Marcello U.S. Santos

Divisão de Radioquímica -

Chefe: Prof. Dr. Fausto Walter de Liza

Divisão de Metalurgia Nuclear -

Chefe: Prof. Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -

Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -

Chefe: Eng.º Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -

Chefe: Eng.º Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -

Chefe: Prof. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -

Chefe: Prof. Dr. Rui Ribeiro Pieroni

METALOGRAFIA DE LIGAS ALUMÍNIO-URÂNIO

Erberto Francisco Gentile

RESUMEN

En virtud del interés de las aleaciones aluminio-uranio en ciertos tipos de elementos combustibles, la División de Metalurgia Nuclear viene realizando estudios sistemáticos sobre tales aleaciones, en conexión con los estudios sobre fabricación de elementos combustibles. En esta contribución el autor describe los estudios sobre las aleaciones de 2, 5, 10, 13, 20 y 25% U, describiendo la preparación de cuerpos de prueba y el pulimento mecánico y electrolítico de las muestras. Describe los ataques químicos, por solución de 5% de soda o 10% de ácido fluorídrico y electrolítico, en aparato dotado de microscopio, utilizando un electrolito aceto-perclórico. Describe las estructuras obtenidas, inclusive las ocurrientes de tratamiento térmico de esferoidización.

RÉSUMÉ

À cause de l'intérêt des alliages aluminium-uranium dans certains types d'éléments combustibles, la División de Metalurgia Nuclear vient de faire des études systématiques sur telles alliages, en connexion avec les études sur la fabrication d'éléments combustibles. Dans cette contribution l'auteur décrit les études sur les alliages de 2, 5, 10, 13, 20 et 25% U, en décrivant la préparation des échantillons et leur poliment mécanique et électrolytique. Il décrit les attaques chimiques par des solutions de 5% de hydroxyde de sodium ou de 10% de acide fluorhydrique, et électrolytique, en appareil doté de microscope, en utilisant un bain acéto-perchlorique. Il décrit les structures obtenues, aussi les conséquents de traitement thermique de la coalescence de l'eutectique.

ABSTRACT

Due to the interest that the aluminum-uranium alloys present for some types of fuel elements for nuclear reactors, the División de Metalurgia Nuclear has carried out

extensive studies on those alloys, in connection with fuel element fabrication. In this paper the author summarizes the studies on 2, 5, 10, 13, 20 and 25 w/o U alloys, describing the preparation of samples and their mechanical and electrolytic polishing. Etching was done both with the usual chemical reagents, 5% NaOH and 10% HF solutions, and electrolytically, under a Zeiss microscope, using acetic-perchloric acid as the electrolyte. The obtained micrographs are presented and discussed.

METALOGRAFIA DE LIGAS ALUMÍNIO-URÂNIO¹

FRERITO FRANCISCO GENTILE²

RESUMO

Este trabalho descreve a metalografia das ligas alumínio-urânio, em vários tipos de elementos combustíveis, a Divisão de Metalurgia Nuclear para realização estudos sistemáticos sobre tais ligas em relação aos estudos sobre fabricação de elementos combustíveis. Nesta metalografia a autor descreve os estudos sobre as ligas de 2, 5, 10, 15, 20 e 25% U, descrevendo o preparo dos corpos de prova e o polimento mecânico e eletrolítico das amostras. Descreve os ataques químicos, por solução de 5% de seleno em 10% de ácido trifluorico e etilalcolico, em aparelho dotado de microscopia, obtendo uma etchada metaloparalela. Descreve as estruturas obtidas, inclusive as microestruturas de laminação resultante.

1. INTRODUÇÃO

As ligas alumínio-urânio são importantes para a fabricação de elementos combustíveis nucleares, pois permitem obter uma dispersão de material físsil em matriz de baixa seção de choque de absorção para neutrons térmicos.

O emprego dessas ligas em elementos combustíveis de reatores de pesquisas ou destinadas a ensaios de materiais, tem sido efetuado para duas faixas de composição: 10 a 20% U, para enriquecimento de 80% no isótopo U-235, e de 15 a 53% U para enriquecimento de 20% limite máximo utilizado em material ecdido.

Essas ligas não podem ser utilizadas nos casos de reatores que operam em temperaturas elevadas, em virtude da baixa resistência à corrosão e da baixa resistência mecânica do alumínio empregado no revestimento dos elementos combustíveis. Outra razão do interesse dessas ligas é a grande analogia que apresentam com as ligas alumínio-plutônio, tanto na sua fabricação como também em sua transformação metalúrgica.

O trabalho descreve as experiências realizadas na Divisão de Metalurgia Nuclear, visando estudos referentes à fabricação dessas ligas e a determinação de suas microestruturas e propriedades mecânicas.

2. PREPARO DAS LIGAS

Para o presente estudo foram preparadas partilhas de ligas de 2, 5, 10, 15, 20 e 25% U. Durante a fabricação das mesmas foram tomadas precauções no sentido de evitar a ocorrência de porosidade nos lingotes, resultante de absorção de hidrogênio durante a fusão e a segregação do urânio, por meio de rápido resfriamento e repetidas fusões do mesmo lingote.

Essas ligas apresentam a dificuldade especial de terem alta retração na solidificação, atenuada pelo projeto de câmaras quentes nas lingoteiras.

A Divisão de Metalurgia Nuclear produziu as ligas alumínio-urânio pela dissolução de urânio metálico em banho de alumínio, em cadinho de grafite e colando em forno elétrico. O Au-



Fig. 1. — Micrografia de liga alumínio-urânio com 10% de urânio, após ataque químico com solução de 5% de seleno em 10% de ácido trifluorico e etilalcolico, em aparelho dotado de microscopia, obtendo uma etchada metaloparalela.

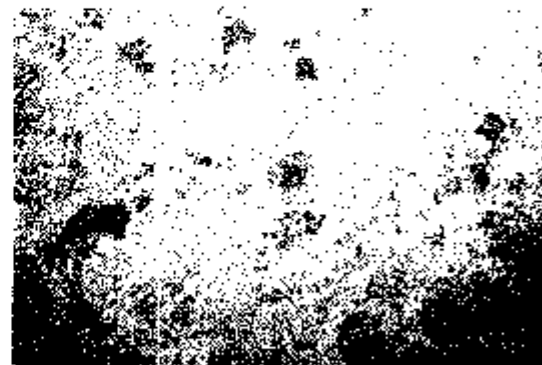


Fig. 2. — Micrografia de liga alumínio-urânio, mostrando as regiões de grande interesse, as regiões de eutético segregadas. Metal. Ind. (Instituto de Física) São Carlos, 16, Agosto, 1967, p. 209-210 (artigo publicado em 1965).

(1) Contribuição Número 1174. Apresentação de N° 114 em Congresso Anual da ABM, Vitória, 18-21 maio de 1964.

(2) Trabalho da ABM — Trabalho M-1, agosto de 1964; Divisão de Metalurgia Nuclear, In-CNPq, 94, Rua Arco-Ántico, São Paulo, SP.

nho era protegido por cloreto de amônio e por criolita e foi vazado em lingoteiras de grafita e de ferro fundido, esta última para se conseguir a retenção de cristais de UAl₃ (fig. 1) na matriz e diminuir a segregação de U na liga (fig. 2).

3. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ESTUDOS METALOGRAFICOS

As amostras das ligas alumínio-urânio para os estudos metalográficos foram polidas mecanicamente em lixas de carboneto de silício, números 180, 320, 400 e 600. A seguir, para o polimento final, utilizou-se pastas de diamante de 6 e de 1 micron. No que se refere aos ataques para a observação da micro-estrutura, seguiu-se dois caminhos, a saber: ataque eletrolítico e ataque químico.

3.1. Ataque eletrolítico — O ataque eletrolítico foi efetuado em aparelho para polimento e ataque eletrolítico "Elypovist", da "Zeiss-Jena", que permite o controle visual, pelo mi-

croscópio, do ataque. Utilizou-se um banho ácido-perclórico sob tensão de 10 a 15 V, o que determinava corrente de cerca de 100 mA. A composição do eletrólito foi a seguinte: ácido perclórico, 25 partes e ácido acético, 75 partes (fig. 3, 4, 5 e 6).

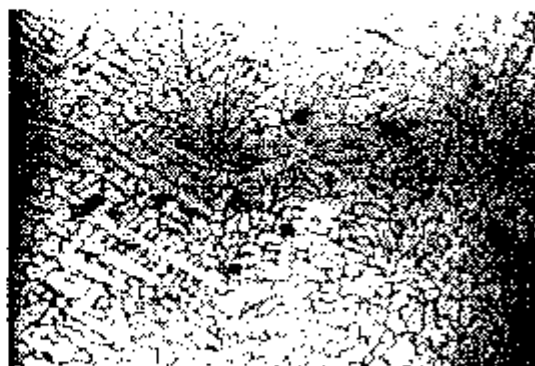


Fig. 5 — Micrografia de Liga alumínio-urânio (50% U), polida mecanicamente, atacada eletroliticamente, com CA, de contorno de grão. Aumento: 500 \times (reduzida 2 vezes no clichê).

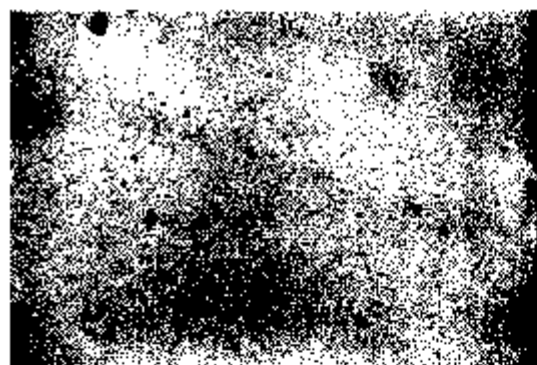


Fig. 2 — Micrografia de Liga alumínio-urânio (25% U), polida mecanicamente, atacada eletroliticamente, apresentando UAl₃ distribuído em contorno de grão. Aumento: 500 \times (reduzida 2 vezes no clichê).

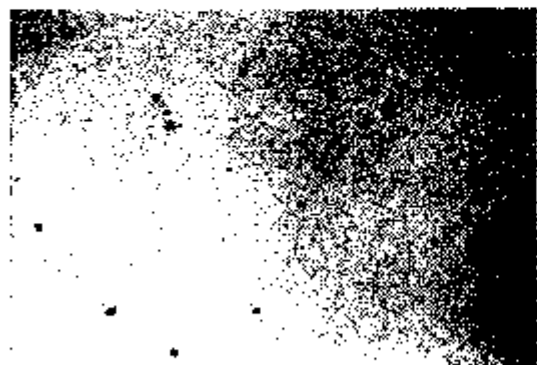


Fig. 1 — Micrografia de Liga alumínio-urânio (50% U), polida mecanicamente, atacada eletroliticamente, apresentando UAl₃ distribuído em contorno de grão. Aumento: 500 \times (reduzida 2 vezes no clichê).



Fig. 4 — Micrografia de Liga alumínio-urânio (10% U), atacada eletroliticamente, exibindo o ponto eutético constituída de lamelas de UAl₃ e alumínio, e agulhas de UAl₃. Aumento: 500 \times (reduzida 2 vezes no clichê).

3.2. Ataque químico — Realizou-se esse tipo de ataque com solução de ácido fluorídrico a 10% ou solução de hidróxido de sódio a 3%. Dentre esses dois ataques, mostrou-se mais satisfatório o da solução de ácido fluorídrico a 10%, pois a matriz de alumínio era menos atacada do que no caso do hidróxido, o que tornava mais fácil a observação dos detalhes da microestrutura (figs. 7 e 8).

4. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO ALUMÍNIO-URÂNIO

Na faixa de composições estudadas, os pontos importantes a serem ressaltados são: o ponto eutético (13% U, 640°C) e o ponto perité-

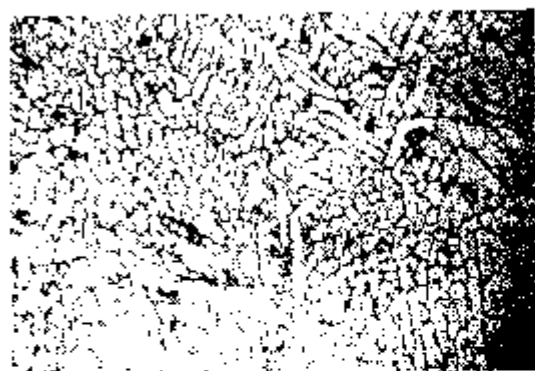


Fig. 7. — Micrografia de liga hipoeutética alumínio-urânio (10% U), atacada por solução de HNO_3 a 5%, evidenciando um acentuado ataque à matriz. Aumento: 500 \times (reduzida à metade no eixo horizontal).

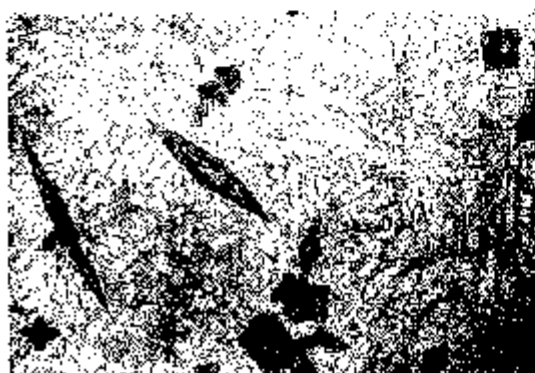


Fig. 8. — Micrografia de liga hipereutética alumínio-urânio (25% U), hiperatacética, atacada por solução de HF a 10%, apresentando cristais pontiagudos de UAl₃ numa matriz eutética. Aumento: 500 \times (reduzida à metade no eixo horizontal).

tico (66,8% U, 730°C). Nesse campo são observados dois compostos intermetálicos, UAl₃ e UAl₂, cujas morfologias podem ser observadas na figura 9.

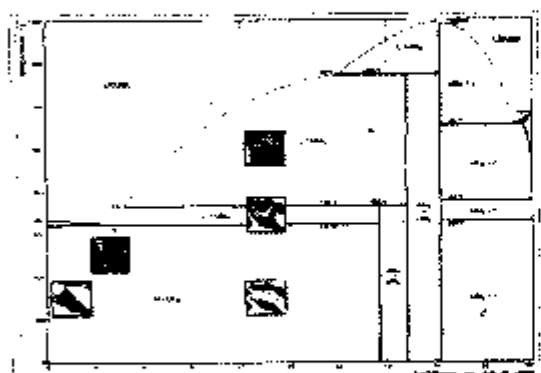


Fig. 9. — Diagrama de equilíbrio alumínio-urânio, com dados da referência bibliográfica 1.

Como já foi dito, foram estudadas as ligas hipoeutéticas de 2, 5 e 10% U, a liga eutética de 13% U e as hiper-eutéticas de 20 e 25% U.

4.1 *Composto intermetálico UAl₃*. — O composto intermetálico UAl₃ cristaliza-se no sistema ortorrômbico, cuja célula unitária tem os seguintes parâmetros: $a = 4,41 \text{ \AA}$; $b = 6,27 \text{ \AA}$ e $c = 13,71 \text{ \AA}$. Apresenta uma anisotropia ótica que é de grande valia na observação de seus cristais sob luz polarizada; entretanto, a oxidação com formação de óxidos ópticamente ativos pode mascarar as observações, sendo por isso que os cristais de UAl₃ são, também, vistos sob luz polarizada¹.

Os cristais de UAl₃ primários, obtidos por resfriamento lento, apresentam-se sob a forma de agulhas ou de losangos. No caso de cristal de UAl₃ obtido por transformação de UAl₂, ele apresentar-se-á fissurado, devido ao aumento de volume decorrente da transformação (fig. 10).



Fig. 10. — Micrografia de liga alumínio-urânio (20% U), hipoeutética, atacada por solução de HF a 10%, mostrando cristais primários de UAl₃ fissurados. Aumento: 500 \times (reduzida à metade no eixo horizontal).

No caso de ligas de alto teor de U (acima de 35% U), há uma grande quantidade de UAl₃, com isso a matriz se torna pobre em alumínio, decrescendo muito a sua plasticidade. Nesse caso há o aparecimento de fissuras laterais e o efeito "halteres" (na literatura norte-americana "dog bone effect") durante a laminação.

4.2 *Composto intermetálico UAl₂*. — O composto intermetálico UAl₂ cristaliza-se no sistema cúbico, com célula unitária de $a = 4,287 \text{ \AA}$. O sistema tem estrutura análoga a de AuCu₃.

Esses cristais apresentam-se com formas arredondadas ou em longas cadeias de cristais, que não se fissuram quando a liga é submetida à transformação mecânica.

Notou-se que a solução de ácido fluorídrico a 1% ataca os cristais de UAl₂, enquanto que os de UAl₃ continuam intactos. A solução de ácido nítrico a 50% colore os cristais de UAl₂ de amarelo, ao passo que o UAl₃, menos atacado, permanece cinzento (fig. 1).

5 ESFEROIDIZAÇÃO DO EUTÉTICO

Foram efetuados tratamentos isotérmicos de ligas eutéticas a 600°C durante 5, 10, 21 e 26 horas, observando-se um sensível decréscimo da dureza da liga. Notou-se que as lamelas de UAl₃ eram progressivamente transformadas em esférulas, diminuindo a dureza "Knoop" (Knoop Hardness Number — KHN) da liga, e conseqüentemente, aumentando a sua plasticidade (figs. 11 e 12).

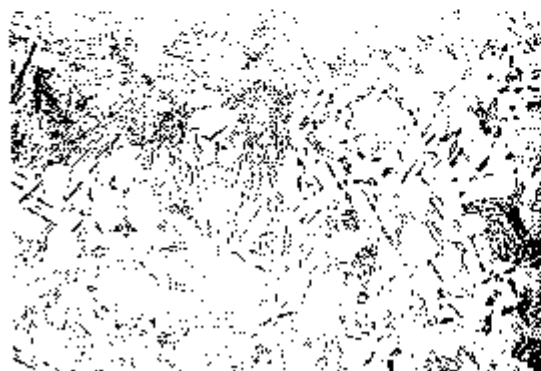


Fig. 11 — Micrografia de liga eutética alumínio-urânio, apresentando estrutura parcialmente esferoideizada por tratamento isotérmico durante 5 horas a 600°C. Ataque realizado com solução de HF a 10%. Aumento: 500 \times (realizado à microscopia óptica).



Fig. 12 — Micrografia de liga eutética alumínio-urânio com estrutura totalmente esferoideizada por tratamento isotérmico a 600°C, durante 26 horas. Ataque por solução de HF a 10%. Aumento: 500 \times (realizado à microscopia óptica).

Para as medidas de dureza, as amostras foram polidas como para a observação microscópica e atacadas por solução de ácido fluorídrico a 10%.

O ensaio de dureza foi efetuado numa máquina "Tukon-LL", empregando um penetrador piramidal "Knoop" de base losangular, cujo ângulo longitudinal é de 172° 30' e o transver-

sal de 130°. A carga de ensaio foi de 50 g, sendo os valores indicados média de 10 determinações. A Tabela I reúne os resultados obtidos.

TABELA I — Influência do tempo de esferoideização a 600°C sobre a dureza Knoop de liga Al-U 13% U sob carga de 50 g

Duração do tratamento (h)	Dureza Knoop (KHN)
0	52,3
5	49,1
10	43,2
21	32,6
26	17,7

Mostram os resultados uma melhoria da plasticidade com apenas 10 horas de tratamento, caindo a dureza de 17%.

Deve ser notado ainda que a liga utilizada apresentava uma estrutura eutética grosseira e, em conseqüência, resultados semelhantes podem ser conseguidos em tempos menores no caso de se ter uma estrutura eutética mais fina, obtível por resfriamento mais rápido.

6. ADIÇÃO DE UM TERCEIRO ELEMENTO DE LIGA

Estudos realizados por Boucher¹ com o fito de melhorar a trabalhabilidade das ligas alumínio-urânio, mostraram que a cinética da reação peritética é fortemente influenciada pela presença de elementos como B, In, Ti, C, Si, Ce e Pb.

A experiência mostrou que bastava 3% de silício para impedir a reação peritética na liga de 50% U. O silício constitui o melhor elemento para esse efeito, visto que os outros, muito embora atuem de forma semelhante não acarretam a mesma melhoria nas propriedades mecânicas como a que resulta do emprego do silício.

É de se notar que o silício influi na reação somente no estado sólido, pois no líquido há apenas um retardamento da mesma. Estudos com difração de raios-X demonstraram que o parâmetro cristalino dos cristais de UAl₃ decresce com o aumento do teor de Si, enquanto que o da matriz permanece constante. Isso leva a crer que não há Si na matriz.

7. CONCLUSÕES

1. A Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica produziu ligas alumínio-urânio com 2, 5, 10, 13, 20 e 25% U, por simples dissolução do urânio metálico, também obtido na Divisão, em alumínio líquido, ao ar

o com o banho protegido por cloreto de amônio e criolita. O banho era, a seguir, vazado em lingoteiras de grafita, ou de ferro fundido para se conseguir a retenção de UAl₃ na matriz e para se evitar a segregação de U na liga.

2. Os corpos de prova para exames metalográficos foram polidos em lixas números 180, 320, 400 e 600, posteriormente sendo feito o polimento final em pasta de diamante de 6 e de 1 micron. Utilizaram-se ataques químico e eletrolítico. Dentre os ataques químicos, revelou-se mais eficaz o de ácido fluorídrico a 10%, em virtude de não atacar a matriz de alumínio, realçando os microconstituintes da liga.

3. Grande quantidade de cristais de UAl₃ na matriz pode ocasionar, durante a laminação, fissuras laterais e efeito "balteres", devido ao empobrecimento da matriz em alumínio, reduzindo assim a sua plasticidade.

4. A solução de ácido fluorídrico a 1% ataca seletivamente os cristais de UAl₃ em relação aos de UAl₄, sendo esse um método bastante expedito para distingui-los.

5. Foi efetuado o tratamento de esferoidização do eutético a 600°C, transformando-se as lamelas de UAl₃ em esférulas. Com isso, conseguiu-se maior plasticidade da liga.

6. Chegou-se, também, à conclusão de que as ligas com mais de 25% U a serem submetidas a transformação mecânica devem ter a adição de até 3% Si, conseguindo-se, antes, a retenção de cristais de UAl₃ e matriz mais rica em alumínio. Posteriormente, deve ser feito o tratamento de esferoidização na matriz eutética remanescente, pois o Si não tem influência sobre ela.

REFERÊNCIAS

1. MITANURA, N., MARIYA, K. & KINURA, J. — Studies on Al-U Alloys. N.S.J. — Tr. — 6, 300, 1963.
2. DAYDT, H. V. & CINTRA, S. B. L. — Nota preliminar sobre a fabricação de elementos combustíveis planos contendo urânio de 1938 Al-75. Metallurgia, v. 20, n.º 121, p. 955-959, dez. 1967.
3. HUGHES, F. A. & BAUER, A. V. — Constitution of Uranium and Uranium Alloys. BNL — 1300, Jan. 1958.
4. BOUCHER, R. — Etude des alliages aluminium-uranium: application à la transformation à l'état solide UAl₃ → UAl₄. Journal of Nuclear Materials, v. 1, p. 13-27, 1958.

DISCUSSÃO

OTO WEINBAUM (1) — Gostaria de perguntar se foi observado que o teor de silício melhora bastante a fundibilidade do material. É difícil se fundir qualquer liga de alumínio em que não exista uma certa percentagem de silício.

THARCISTO D. DE SOUZA SANTOS (2) — Constatamos, efetivamente, que a adição de silício, no caso de apenas 3%, melhora bastante a fundibilidade. Isso é principalmente importante nas ligas hiper-eutéticas, nas quais o intervalo de solidificação é muito grande.

O. WEINBAUM — O silício é solúvel no alumínio até 1,7%. Assim, está sendo empregada uma percentagem acima de máximo de solubilidade.

T. D. DE SOUZA SANTOS — No caso se trata de uma liga ternária e não sei, no momento, qual a solubilidade no sistema ternário.

OSCAR WÖRTMAN (3) — Quando utilizamos sal de sódio ou de potássio nos fundentes, ou criolita, favorecendo a solução de UAl₃, tivemos sempre problemas com a segregação. Por isso preferimos fundir sem fundente. O UAl₃ é encontrado. Na presença de fluorita é facilitada a transformação de UAl₃?

T. D. DE SOUZA SANTOS — Não constatamos nenhuma influência como a mencionada pelo Eng.º Wörtman. Não tivemos maior preocupação em eliminar gases do banho, porque se isso tivesse constituído motivo de preocupação, teríamos operado sob vácuo ou por borbulhamento de argônio. Lembra que utilizamos criolita somente na produção de ligas hiper-eutéticas, em todos os demais casos tendo empregado apenas cloreto de amônio.

O. WÖRTMAN — Parece que houve um fenômeno de modificação pelo sódio introduzido. Isso é o que temos aparentemente encontrado. Poderia por essa modificação formar UAl₄ em vez de UAl₃?

T. D. DE SOUZA SANTOS — Não constatamos esse efeito.

O. WEINBAUM — Houve alguma dificuldade na desoxidação?

T. D. DE SOUZA SANTOS — Não. Lembra ainda que no sistema com alto teor de urânio nunca seria necessário se utilizar um desoxidante, já que o metal em si é um desoxidante.

HELIFON MOTTA HAYDT (4) — Como esclareceu o Prof. Tharcisto, na fabricação das ligas com 10% empregamos apenas cloreto de amônio e criolita só na de 20%.

- (1) Membro da ABM e do Presidente da Associação Brasileira de Engenharia; Conselho Científico da Metal-Gase S.A.; Professor da Faculdade de Engenharia Industrial e da Escola de Engenharia Mauá; São Paulo, SP.
- (2) Pesquisador da ABM; Engenheiro Civil e Metalurgista; Professor Catedrático e Diretor da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Chefe da Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica; São Paulo, SP.
- (3) Engenheiro Industrial; do Comissão Nacional de Energia Atômica; Buenos Aires, República Argentina.
- (4) Membro da ABM; Engenheiro e Metalurgista; Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica; São Paulo, SP.

NORBERTO VITOR BARILE (2) - Porque se deve evitar a presença de boro?

T. D. DE SOUZA SANTOS - O boro tem alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos. Por isso tem de ser evitado, não se admitindo concentrações máximas senão de décimo de milésimo por cento.

(2) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; Gerente do Departamento Metalurgia de Alisk Alumínio do Brasil S.A. São Paulo, SP.

ARIDEU SILVA BARÃO (3) - Não seria possível se produzir essas ligas por sinterização?

T. D. DE SOUZA SANTOS - Sim, mas não acredito que apresentassem vantagens sobre as de fusão, mormente na faixa de composições que estudamos.

(3) Membro da ABM; General e Engenheiro Metalurgista; Professor no Instituto Militar de Engenharia e da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica da UFF, Rio de Janeiro, GR.