



**OBSERVAÇÃO METALGRÁFICA DE URÂNIO**

*FRANCISCO AMBROZIO FILHO  
ERBERTO FRANCISCO GENTILE*

**PUBLICAÇÃO IEA N.º 240**  
Junho — 1971

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

OBSERVAÇÃO METALOGRAFICA DE URANIO\*

Francisco Ambrozio Filho  
Erberto Francisco Gentile

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

Publicação IEA Nº 240

Junho - 1971

---

\* Separata de "METALURGIA - REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS", Vol. 27 - nº 163  
p. 415/420 - junho - 1971.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP		
Prof.Dr. José Augusto Martins				
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco			}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto				

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -  
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -  
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -  
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

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<sup>o</sup> Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores  
Chefe: Eng<sup>o</sup> Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -  
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -  
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -  
Chefe: Prof.Dr. Shigueo Watanabe

# OBSERVAÇÃO METALOGRÁFICA DE URÂNIO <sup>(1)</sup>

FRANCISCO AMBROZIO FILHO <sup>(2)</sup>

ERBERTO FRANCISCO GENTILE <sup>(3)</sup>

## RESUMO

*O trabalho foi preparado tendo em vista as necessidades de desenvolvimento de técnica de controle de qualidade do processo de obtenção de urânio na Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA. São estudados os métodos de preparo de amostras de urânio para observação metalográfica. Comparam-se os métodos mecânicos, manual e vibratório, com o método eletrolítico. É apresentada a técnica metalográfica de identificação de inclusões dos grupos de carbonetos, óxidos, nitretos e escória que aparecem freqüentemente no urânio. Concluindo, é feita uma comparação entre os métodos de obtenção de urânio e sua influência no nível de qualidade do mesmo.*

## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo dar prosseguimento às pesquisas que estão sendo realizadas, no campo de elementos combustíveis a urânio metálico, na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

A realização deste estudo é justificada pela necessidade de desenvolvimento de uma técnica de controle sobre o processo de obtenção de urânio metálico, a partir da redução de  $UF_4$  por magnésio, ambos de pureza nuclear, feita em recipientes hermeticamente fechados <sup>(1)</sup>. Portanto, o urânio poderia conter impurezas provenientes tanto do  $UF_4$  como do magnésio empregado. Conteria, ainda, inclusões provenientes de escória e gases absorvidos durante o processamento. Poder-se-iam encontrar, também, inclusões metálicas de magnésio, imiscíveis no urânio, desde que esse elemento é empregado em excesso no processo. Para a eliminação das impurezas provenientes do processo de redução, faz-se uma refusão a vácuo desse urânio.

Observou-se, durante o desenvolvimento das experiências efetuadas na Divisão, uma dependência entre a qualidade do urânio obtido e os revestimentos empregados tanto nos recipientes de redução como também nos cadinhos de refusão. A reação de redução de  $UF_4$  pelo magnésio pode ser efetuada em recipientes revestidos tanto por grafita <sup>(1)</sup> como por  $MgO$  <sup>(2)</sup>. O uso desses revestimentos provoca a contaminação do urânio,

podendo ser na forma de carbonetos ou óxidos de urânio e  $MgO$ .

A refusão a vácuo foi feita em cadinhos de grafita <sup>(3)</sup> ou alumina recristalizada, promovendo uma nova contaminação do urânio por parte dos materiais dos cadinhos, apesar de serem retiradas boa parte das inclusões não-metálicas e praticamente todo o magnésio proveniente da redução.

Procura-se, neste trabalho, observar a influência das fases de redução e refusão a vácuo na qualidade do urânio produzido, bem como tentar identificar, metalograficamente, as inclusões não-metálicas que, freqüentemente, aparecem em maior quantidade nesse urânio. Com isto tenta-se determinar o melhor procedimento tecnológico a ser seguido na obtenção do urânio na Divisão de Metalurgia Nuclear.

## 2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O urânio apresenta-se sob três formas cristalinas diferentes:  $U-\alpha$ , estrutura ortorrômbica, estável até 660 °C;  $U-\beta$ , estrutura tetragonal, estável entre 660 e 760 °C e  $U-\gamma$ , estrutura cúbica de corpo centrado, estável acima de 760 °C até o ponto de fusão, 1132 °C <sup>(4)</sup>.

Como será tratado, neste trabalho, apenas de caso de estruturas bruta de fusão, provenientes de resfriamentos lentos, far-se-ão observações apenas quanto ao comportamento da fase  $\alpha$  do urânio no preparo das amostras para observação metalográfica.

O urânio  $\alpha$ , devido a sua estrutura ortorrômbica, é muito sensível à deformação mecânica, o que torna o preparo da amostra, por meios mecânicos, extremamente difícil, resultando quase sempre numa textura mascarada por grande quantidade de maclas ou bandas de deformação <sup>(4)</sup>.

(1) Contribuição Técnica n.º 935. Apresentada ao XXV Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Pôrto Alegre, RS, junho/julho, 1970.

(2) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

(3) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista e Nuclear; Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica; São Paulo, SP.

Outro problema quanto ao preparo dessas amostras é a grande reatividade do urânio com o oxigênio do ar, mesmo à temperatura ambiente, ocasionando quase que instantaneamente a formação de um filme de óxido na superfície da amostra, dificultando assim a observação de sua textura microscópica.

Diversos métodos de preparação das amostras foram utilizados para a observação metalográfica, quais sejam: polimento mecânico manual, polimento mecânico por vibração e polimento eletrolítico.

Deve-se ressaltar que, para todos os métodos de polimento, existiu uma primeira fase comum, que foi o lixamento a úmido, feito em lixas de carboneto de silício. Essa operação foi feita a úmido, devido tanto aos problemas de toxidez do urânio como também à sua piroforicidade. As lixas usadas nessa operação foram: 180, 320, 400 e 600 *granas*.

No caso de polimento mecânico manual, prosseguiu-se o preparo das amostras com pastas de diamante de 6 e 1  $\mu$ . Quanto aos outros dois métodos, após o lixamento, fêz-se, primeiramente, polimento mecânico com pasta de diamante de 6  $\mu$ .

No método de polimento mecânico por vibração, as amostras continuaram sendo polidas em dispersão aquosa de alumina-gama (0,1  $\mu$ ), no aparelho Synttron de polimento vibratório, durante cerca de 3 horas.

No processo de polimento eletrolítico, a amostra a ser observada funcionou como anodo de uma célula eletrolítica, tendo como eletrólito uma solução com a seguinte composição volumétrica <sup>(6)</sup>:

- ácido perclórico 20%
- álcool etílico 70%
- etileno-glicol 10%

e segundo as condições seguintes:

- Diferença de potencial empregada entre catodo e ânodo: 30-40 V.
- Duração do processo: 3 seg.
- Catodo usado: aço inoxidável.

O polimento eletrolítico foi feito com o eletrólito sendo bombeado constantemente entre catodo e anodo garantindo, assim, uma boa agitação do eletrólito.

Observou-se que tanto o polimento mecânico manual como o por vibração ocasionam uma deformação superficial nas amostras de urânio, sendo impossível a observação da forma e tamanho de grão. Entretanto, foram esses dois métodos os que melhores resultados apresentaram, quando da observação de inclusões presentes na amostra.

O polimento eletrolítico garante a retirada da camada superficial da amostra em que houve

a deformação durante o polimento mecânico, conseguindo-se, assim, observar a micro-textura. Dois processos foram usados para revelar essa micro-textura: oxidação anódica e oxidação ao ar.

A oxidação anódica foi efetuada no mesmo aparelho de polimento eletrolítico, com uma diferença de potencial da ordem de 20 V.

No caso da oxidação ao ar, a amostra após o polimento eletrolítico era deixada por uma semana ao ar, para sua oxidação superficial. Esse processo pode ser acelerado se a exposição ao ar for à temperatura da ordem de 100 °C, conseguindo-se reduzir o tempo para uma hora. A figura 1 apresenta uma micrografia de uma amostra de urânio, com região polida apenas mecanicamente e outra, onde foi também efetuado polimento eletrolítico. Observa-se uma boa evidência da existência da deformação superficial na região polida apenas mecanicamente.



Fig. 1 — Microtextura de urânio bruto de fusão, observando-se regiões arredondadas onde houve polimento eletrolítico e região onde só houve polimento mecânico. Ataque: oxidação ao ar. Aumento: 50 X.

Nota-se, na figura 2, um detalhe da amostra de urânio bruto de fusão, polida eletroliticamente e oxidada ao ar. A revelação da micro-textura do urânio por oxidação anódica é vista na figura 3. Observa-se que não há uma definição de contornos de grão tão bem acentuada quanto o da oxidação feita ao ar, apesar de que nesta existe uma variação de cores de grão para grão, que não pode ser visto numa fotografia não-colorida.

Deve-se ressaltar, ainda, no que se refere ao ataque às amostras de urânio polidas eletroliticamente, que a oxidação ao ar provoca uma coloração bem diversificada entre os grãos da amostra, variando desde amarelo pálido até o violeta intenso. Na oxidação anódica, temos apenas uma variação de tons da cor cinza.

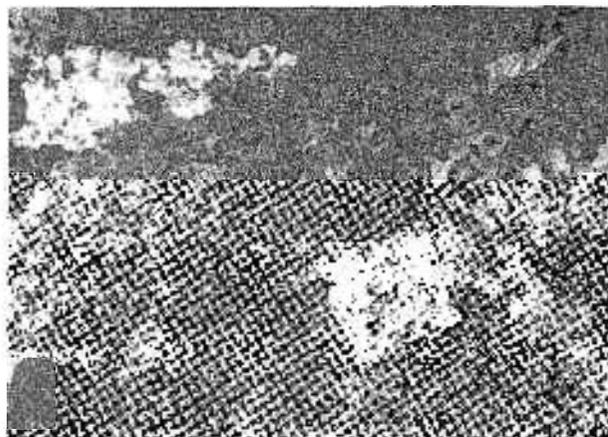


Fig. 2 — Microtextura de urânio bruto de fusão, polido eletroliticamente. Ataque: oxidação ao ar. Aumento: 100 X

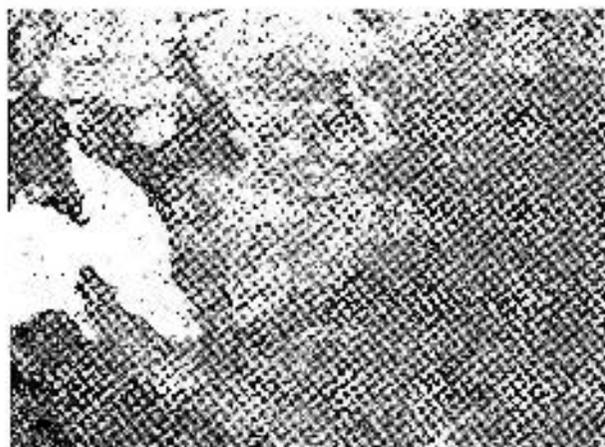


Fig. 3 — Microtextura de urânio bruto de fusão, polido eletroliticamente. Ataque: oxidação anódica. Aumento: 50 X.

Infelizmente, como não se dispusesse de filmes coloridos para as micrografias, estas não indicam grande diferença de contraste entre grãos tanto para a amostra oxidada anódicamente como para a oxidada ao ar. Na realidade, pela grande variação de côres, a oxidação ao ar permite uma melhor visualização do contorno de grão ao microscópio.

Quanto ao problema de observação de inclusões, pode-se dizer que o melhor método de preparo é o mecânico. O eletrolítico ocasiona um ataque na inclusão ou ao redor da mesma, e, às vezes, até o arrancamento de pequenas inclusões, em consequência da agitação do eletrólito.

### 3. IDENTIFICAÇÃO DE INCLUSÕES

A tentativa de conhecimento das inclusões no urânio não teve o apóio de uma identificação por meio de difração de raios-X, ficando todo este

estudo dependendo de uma confirmação posterior através dos raios-X.

O presente trabalho teve como fito a identificação de grupos de inclusões mais comuns no urânio fabricado na Divisão, por intermédio de exame metalográfico. Para isso lançou-se mão de resultados apresentados em trabalhos internacionais<sup>(4, 6, 7)</sup> seja pelo formato das inclusões, como por certos ataques químicos.

As inclusões não metálicas mais frequentes no urânio são as dos grupos dos carbonetos, nítretos ou óxidos, além das inclusões de escória, provenientes da redução, isto é,  $MgF_2$ .

Para análise das inclusões, primeiramente, prepararam-se as amostras pelos métodos mecânicos, manual ou vibratório, e, posteriormente, fêz-se o ataque químico, por 90 segundos, em solução de ácido nítrico a 50%.

Observou-se que algumas inclusões não mudaram de coloração, enquanto outras tomavam a coloração de azul-escuro para preto. Analisando-se o trabalho de Dickerson<sup>(4)</sup>, chegou-se à conclusão de que as inclusões, que não foram atacadas e que apresentavam uma forma arredondada, deveriam ser óxido de urânio. Além disso, antes do ataque, observou-se que estas inclusões arredondadas tinham a mesma coloração acinzentada e não tinham o mesmo brilho das outras, provavelmente, carbonetos.

Na figura 4, pode-se verificar essa diferença de comportamento quanto ao ataque químico, como quanto ao formato.

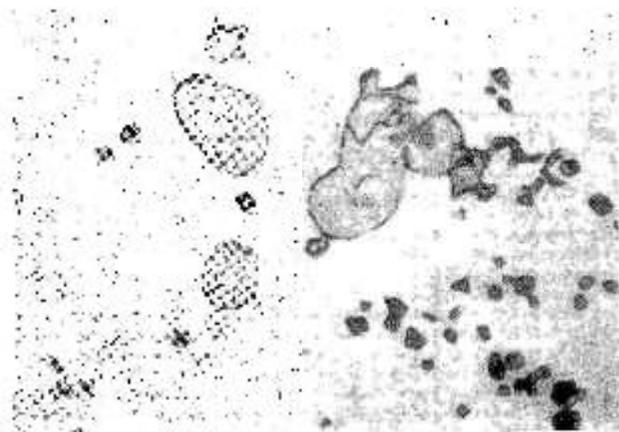


Fig. 4 — Micrografia de inclusões de carbonetos e óxidos no urânio bruto de fusão. Ataque:  $HNO_3$  a 50%. Aumento: 1000 X.

As inclusões atacadas pelo ácido nítrico, dando uma coloração de azul escuro a preto, pertencem ao grupo dos carbonetos, sendo que aquelas com maior teor de carbono são mais escurecidas que as outras. São desse grupo as seguintes in-

clusões: UC e U(C,N). Uma outra característica desse grupo é a forma: geralmente essas inclusões têm forma dendrítica ou quadrangular.

A figura 5 mostra algumas inclusões do grupo carboneto. Deve-se ressaltar que as pequenas inclusões, que se mostraram parcialmente descoloridas nessa figura, são devidas a uma reoxidação das mesmas por parte do oxigênio do ar. Esse fato também foi constatado por Kehl e seus colaboradores (6).



Fig. 5 — Micrografia de inclusões de carbonetos de urânio, notando-se alguns descoloridos pela reoxidação do oxigênio do ar após o ataque químico. Ataque:  $\text{HNO}_3$  a 50%. Aumento: 1000 X.

Uma das inclusões mais comuns, no urânio recém-reduzido, é de escória, resultante da reação de redução do  $\text{UF}_6$  pelo Mg: sua cor é sempre marron esverdeado. A escória desse processo é o  $\text{MgF}_2$  e pode ser vista em detalhe na figura 6, a qual mostra ainda certa quantidade de óxido de urânio dentro e ao lado da inclusão de escória.

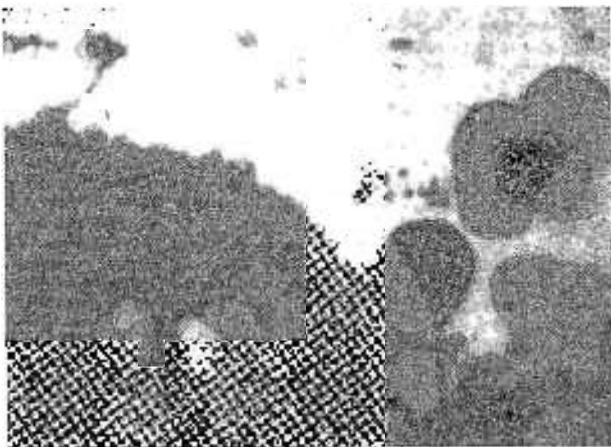


Fig. 6 — Micrografia de uma inclusão de escória num urânio recém-reduzido. Notam-se, ainda, inclusões de óxido de urânio. Sem ataque. Aumento: 1000 X.

Quanto às inclusões de nitretos de urânio, nada se pode dizer por experiência própria. De literatura internacional (3, 6, 7) concluiu-se que esse tipo de inclusão não pode ser identificado nem pelo seu formato, devido às diversas formas com as quais aparece, nem por ataque químico, pois até agora não foi encontrado o seu reagente apropriado.

Com o desenvolvimento dessa técnica de estudo das inclusões, procurou-se fazer um levantamento sobre os processos de produção de urânio já utilizados na Divisão, e comentados em item anterior.

Um estudo sistemático foi feito primeiramente na fase de redução do urânio. Chegou-se à conclusão de que, tanto o revestimento de MgO como o de grafita, pouco ou nada influi quanto ao nível de inclusões do urânio produzido. Talvez devido ao pequeno tempo em que o urânio líquido fica em contacto com o revestimento (Ver fig. 7).

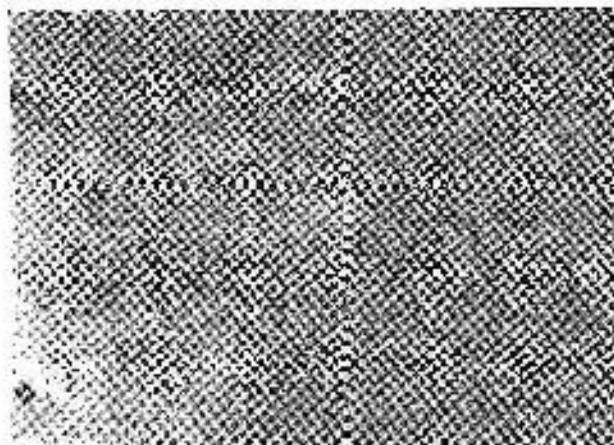


Fig. 7 — Micrografia de urânio recém-reduzido, onde se pode observar o nível de inclusões. Sem ataque. Aumento: 320 X.

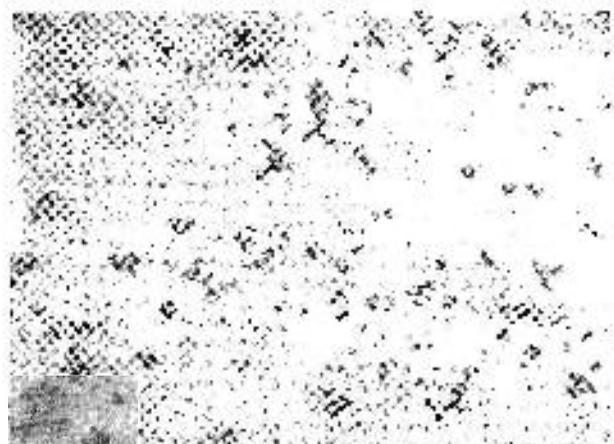


Fig. 8 Micrografia de urânio refundido a vácuo em cadinho de grafita. Ataque:  $\text{HNO}_3$  a 50%. Aumento: 320 X.

No que se refere, entretanto, à fase de refusão em que o tempo de residência de urânio líquido, no cadinho, é grande, da ordem de 30 minutos, existe uma influência bem acentuada do mesmo. Esse fato pode ser comprovado pelas figuras 8 e 9, onde se pode notar o nível de inclusões em urânio refundido a vácuo em cadinhos de grafita e alumina recristalizada, respectivamente. Pode-se notar o grande aumento da quantidade de inclusões após a refusão do urânio no cadinho de grafita.

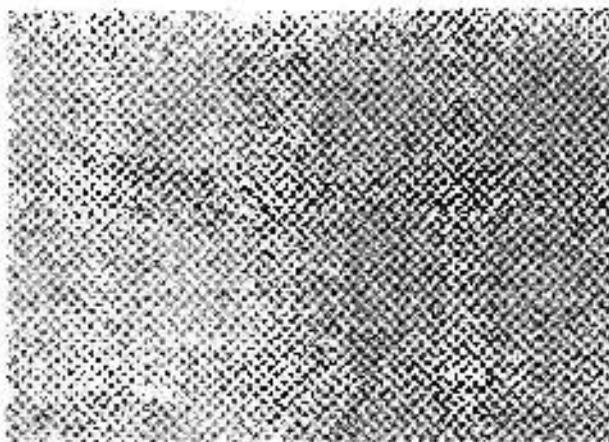


Fig. 9 — Micrografia de urânio refundido a vácuo em cadinho de alumina recristalizado. Ataque:  $\text{HNO}_3$  a 50%. Aumento: 320 X.

#### 4. CONCLUSÕES

No que se refere à observação metalográfica e à produção de urânio metálico pelos métodos utilizados na Divisão, chegou-se ao seguinte:

- 1 — O método de preparo de amostra para observação metalográfica, que melhores resultados apresentou, foi o de polimento eletrolítico, pois os métodos mecânicos provocam deformação superficial das amostras, ocasionando mascaramento da microestrutura.
- 2 — Para a observação das inclusões, os métodos de preparo mecânico das amostras são melhores, pois o eletrolítico chega a ocasionar o arrancamento das mesmas, bem como as atacar prematuramente.
- 3 — Conseguiu-se identificar metalograficamente inclusões de óxidos e carbonetos de urânio, pelos seus comportamentos diferentes em relação ao ataque químico de ácido nítrico a 50%. As inclusões de carbonetos eram atacadas, resultando sempre numa coloração de azul escuro a preto.

- 4 — O revestimento dos recipientes da redução de  $\text{UF}_4$  pelo Mg não influi no nível de impurezas de urânio, porém o dos cadinhos de refusão a vácuo tem grande influência na qualidade do mesmo. O cadinho de alumina recristalizada foi o que deu melhores resultados, obtendo-se urânio com poucas inclusões.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores do presente trabalho agradecem a colaboração do Eng. Roberto Barata Tracanela no desenvolvimento das técnicas de preparo das amostras de urânio para observação microscópica.

#### BIBLIOGRAFIA

1. FREITAS, C. T. — “Redução de  $\text{UF}_4$  por Mg; Estudo Experimental da Influência de Algumas Variáveis”. Metalurgia. Rev. Ass. Bras. de Met., v. 24, n.º 123, p. 131-137, fev. 1968.
2. MORAES, E. e CAPOCCHI, J. D. T. — “Nota Preliminar Sobre o Emprego de Apisoados a Base de MgO para Revestimentos de Bombas de Redução de  $\text{UF}_4$  por Mg”. Metalurgia-Rev. Ass. Bras. de Met., v. 25, n.º 145, p. 953-957, dez., 1969.
3. FREITAS, C. T., CINTRA, S. H. L., GENTILE, E. F. e CAPOCCHI, J. D. T. — “Fusão e Lingotagem de Urânio sob Vácuo em Forno Elétrico de Laboratório”, Metalurgia-Rev. Ass. Bras. Met., v. 24, n.º 125, p. 273-280, abr., 1968.
4. DICKERSON, R. F. — “Metallography of Uranium”. Transactions ASM, v. 52, p. 748-762, 1960.
5. “Elypovist — Electrolytic Polishing Equipment”. Catálogo de Zeiss — Jena, para polimento eletrolítico.
6. KEHL, G. L., MENDEL, E., JARAIZ, F. E. e MULLER, N. H. — “Metallographic Identification of Inclusions in Uranium”. Transactions ASM, v. 51, p. 717-735, 1959.
7. LACOME, P. — “La Metallographie de l'Uranium” — “Nouveau Traité de Chimie Minérale”, v. 15, cap. 7, p. 478-498, Ed. Masson et Cie, Paris, 1960.

#### DISCUSSÃO

PAULO ROBERTO FURTADO MAZERON<sup>(1)</sup> — Sobre um detalhe mencionado durante a sua exposição, no tocante à coloração dos diferentes grãos componentes da estrutura do urânio-alfa, quando observados ao microscópio metalográfico, quais as razões dessa diferença de coloração?

ERBERTO FRANCISCO GENTILE<sup>(2)</sup> — Eu penso que seria devido ao fato da facilidade com que o urânio se oxida, formando um filme de óxido epitáxico opticamente ativo. A luz, incidindo sobre a amostra, refratar-se-ia nesse filme, ocasionando então esse fenômeno.

(1) Membro da ABM e na Presidência da sessão. Engenheiro Metalurgista; Chefe do Serviço de Metais e Metalografia do ITERS; Porto Alegre, RS.

(2) Co-autor da CT.

JOSÉ PAULO MILAN AMARO <sup>(3)</sup> — Qual foi o eletrólito empregado na oxidação anódica?

E. F. GENTILE — O eletrólito com que se fez a oxidação anódica foi o mesmo do polimento eletrolítico. A única diferença consiste na utilização de uma diferença de potencial menor do que a utilizada no polimento. Em resumo, no gráfico tensão de polimento x corrente, existe uma faixa de tensões em que a corrente é constante; nesse intervalo faz-se o polimento. A oxidação anódica é feita numa diferença de potencial abaixo dessa faixa citada.

No caso do presente trabalho, utilizando-se como eletrólito uma solução de etileno-glicol, álcool etílico e ácido perclórico, o intervalo de tensões em que a corrente

era constante situava-se entre 30-60 V. A oxidação anódica foi efetuada numa diferença de potencial da ordem de 20 V, sendo instantâneo o ataque.

ROBERTO AID BUCALIL <sup>(4)</sup> — O senhor encontrou maclas devido ao polimento mecânico?

E. F. GENTILE — Não. O Urânio alfa é facilmente deformado pelo polimento mecânico, porém essa camada distorcida é removida no polimento eletrolítico. Essas maclas observadas podem advir do processo de solidificação do urânio.

R. A. BUCALIL — Digo isso, pois com referência ao titânio acontece o mesmo fenômeno.

(3) Engenheiro Metalúrgico; Pesquisador do Departamento de Materiais do IPD; São José dos Campos, SP.

(4) Engenheiro Metalurgista; Pesquisador do Departamento de Materiais do IPD; São José dos Campos, SP.

#### ABSTRACT

This paper describes the metallographic control of uranium fabrication, as developed at the Instituto de Energia Atomica's Division of Nuclear Metallurgy. Methods for the preparation of uranium samples are studied. Mechanical, both manual and vibratory polishing methods, are compared with the electrolytic polishing. The adopted techniques for the identification of carbides, oxides, nitrides and slag inclusions are also presented. A comparison among uranium samples obtained through different processes is presented.

#### RESUMÉ

Le développement de la technique pour le contrôle de qualité du procédé de réduction d'uranium à la Division de Métallurgie Nucléaire de l'Institut de Energia Atomica est le sujet de ce travail. Les auteurs étudient les méthodes de préparation des échantillons d'uranium pour l'examen métallographique et ils comparent les méthodes mécaniques avec la méthode électrolytique. Ils présentent aussi la technique qui a été adoptée pour identifier les inclusions de carbures, d'oxydes, de nitrures et de la scorie qui on trouvé fréquemment dans l'uranium. Une comparaison est faite entre les méthodes d'obtention d'uranium et ses influences sur la qualité de cet élément.

#### RESUMEN

El trabajo describe la técnica de control de calidad del proceso de obtención de uranio, en la División de Metalurgia Nuclear del Instituto de Energia Atomica. Son estudiados los métodos de preparación de muestras de uranio para observación metalográfica. Se comparan los métodos mecánicos, manual y vibratorio, con el método electrolítico. Es presentada la técnica metalográfica de identificación de inclusiones de carbonetos, oxidos, nitruros y escoria que aparece frecuentemente en el uranio. Es hecha una comparación entre los métodos de obtención de uranio y su influencia en el nivel de calidad del mismo.