

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**MICROSSEGREGAÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS DE
HOMOGENEIZAÇÃO EM LIGAS URÂNIO-NIÓBIO (U-Nb)**

JOSÉ FERNANDO LEAL

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear**

Orientador: DR. FRANCISCO AMBRÓZIO FILHO



**São Paulo
1988**

We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche.

DEDICATÓRIA

Aos meus filhos Fernando Inti,
Jasmim e Ramiro Leal.

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

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho pela orientação no decorrer do trabalho e durante a redação da dissertação.

Às amigas Ana Lúcia Rodrigues de Paula e Sueli Tavares Venâncio pelo trabalho de datilografia do texto.

À todos os colegas do IPEN-CNEN/SP que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, em especial aqueles pertencentes outrora e agora ao Departamento de Metalurgia Nuclear.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, representada pelo Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À minha esposa Silvia pelo apoio e compreensão.

Microssegregação e Tratamentos de homogeneização em
Ligas Urânio-Nióbio (U-Nb)

R E S U M O

São apresentados resultados de microssegregação em ligas U-3,6% peso Nb e U-6,1% peso Nb fundidas em forno a arco de eletrodo não consumível. A microssegregação é constatada qualitativamente por microscopia ótica e quantitativamente por análises em microsonda eletrônica.

O grau de homogeneização das estruturas é medido após tratamentos térmicos à temperaturas de 800 a 850°C em forno tubular resistivo. As microestruturas obtidas após estes tratamentos são analisadas quantitativamente para avaliar os efeitos finais, principalmente as variações de soluto ao longo do espaçamento interdendrítico.

Alguns aspectos do fenômeno de solidificação são discutidos com referência à modelos teóricos de solidificação dendrítica. Os resultados experimentais são comparados aos teóricos com base na microssegregação inicial da estrutura "bruta de fundição" e os valores de microssegregação residual obtidos após os tratamentos de homogeneização.

Os tempos requeridos para homogeneização das ligas são discutidos também em função da microssegregação e temperaturas dos tratamentos térmicos.

Microsegregation and homogenization treatments
of Uranium-Niobium alloys (U-Nb)

A B S T R A C T

In the following sections microsegregation results in U-3,6 wt% Nb and U-6,1 wt% Nb alloys casted in nonconsumable electrode arc furnace are presented. The microsegregation is studied qualitatively by optical microscopy and quantitatively by electron microprobe.

The degree of homogenization has been measured after 800 and 850°C heat treatments in tubular resistive furnace.

The microstructures after heat treatments are quantitatively analysed to check effects on the casting structures, mainly the variations in solute along the dendrite arm spacing.

Some solidification phenomena are then discussed on reference to theoretical models of dendritic solidification, including microstructure and microsegregation. The experimental results are compared to theoretical on basis of initial and residual microsegregation after homogenization treatments.

The times required for homogenization of the alloys are also discussed in function of the microsegregation from casting structures and the temperatures of the treatments.

	Pag.
IV.3. - Exames Metalográficos	36
IV.4. - Microanálises	36
V - Resultados	
V.1. - Liga U-6,1% peso Nb	37
V.2. - Liga U-3,6% peso Nb	39
VI - Discussão dos Resultados	41
Conclusões	49
Referências Bibliográficas	51

I - INTRODUÇÃO

O urânio natural é composto basicamente de três isótopos: U-238 (99,28% peso), U-235 (0,71% peso) e U-234 (0,005% peso). No estado metálico é razoavelmente maleável, além de bom condutor de calor (11,1 cal/mol/°C até 627°C) e de eletricidade ($3,3 \cdot 10^4$ (ohm-cm)⁻¹ a 25°C). (1)

No estado sólido este metal apresenta três variedades alotrópicas caracterizadas na Tabela I.

Tabela I - Alotropia e peso específico do Urânio

FASE/PROPRIEDADE	ALFA (α)	BETA (β)	GAMA (γ)
Transformações estado sólido ⁽²⁾			
- reação	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	$\beta \rightleftharpoons \gamma$	$\gamma \rightleftharpoons L$
- temperatura de equilíbrio (°C)	667,7	774,8	1132,3
Estrutura Cristalina ⁽¹⁾			
- tipo de célula	ortorrômbica	tetragonal	c.c.c
- átomos por célula	4	30	2
Peso específico à 25°C (g/cm ³) (1)	19,04	18,11	18,06

A dureza do urânio metálico decresce rapidamente com o aumento da temperatura⁽³⁾ (Figura 1). Há uma descontinuidade na faixa de transformação $\alpha + \beta$, onde a dureza da fase β é tão grande como na região de fase α à temperaturas mais baixas. Na transformação de $\beta + \gamma$ existe uma súbita queda da dureza, e na região de fase γ o metal é extremamente mole.

O urânio metálico é geralmente obtido por redução do tetrafluoreto de urânio (UF₄) pelo magnésio metálico, numa reação que começa na faixa de 600 a 700°C e que pode atin

gir os 1600°C. Devido às elevadas temperaturas e pressões de vapor desenvolvidas pela reação torna-se necessário efetuar a redução dentro de recipientes estanques.

O metal obtido por este processo é contaminado pelo redutor, sendo necessário realizar-se operações de refino metalúrgico sob vácuo para separar o excesso de magnésio e alguma escória aderida ao metal (4).

Na forma metálica o urânio é utilizado como combustível nuclear, pois nesse estado apresenta algumas vantagens, como alta densidade de átomos físséis e férteis e alta condutividade térmica, tornando-o atrativo principalmente para reatores de produção de plutônio (1). Porém, a sua maior aplicação tem sido em reatores de potência refrigerados a gás, inicialmente na forma de urânio natural e posteriormente com um certo grau de enriquecimento.

Nos reatores refrigerados à água temos um sério inconveniente ligado ao uso do combustível metálico, devido a alta reatividade química do U com meios oxidantes, tais como: ar, água e vapor d'água.

O enriquecimento do urânio natural no isótopo físsel U-235 não afeta as propriedades metalúrgicas do metal (1), por isso as mesmas condições operacionais são observadas. Os combustíveis altamente enriquecidos diminuem o tamanho do reator em relação aqueles operados com urânio natural, já que menos material é necessário para atingir-se a massa crítica, ou seja a quantidade mínima de combustível que iniciará as reações em cadeia de produção de neutrons.

Além das aplicações nucleares, o U metálico empobrecido tem sido usado na indústria aeronáutica, em pontas de sondas geológicas e ainda várias aplicações potenciais existem nas áreas de fabricação de projéteis e quilhas de navios (5). O urânio é empregado também em alguns processos da indústria química como polimerização, hidrogenação, síntese da amônia, esterificação e oxidação de substâncias orgânicas.

A adição de elementos de ligas do U visa principalmente aumentar sua resistência à corrosão por substâncias ativas (oxigênio, ar, água, etc), diminuir sua instabilidade

dimensional e melhorar as propriedades mecânicas em geral.

II - REVISÃO TEÓRICA

II.1. LIGAS BINÁRIAS DE URÂNIO⁽⁶⁾

Para sistematizar os diagramas com urânio podem ser agrupados em duas categorias.

Na primeira temos aqueles sistemas em que se formam compostos intermetálicos, característica da baixa solubilidade existente em cada fase terminal. Alguns desses sistemas já foram objetos de intenso estudo, como exemplo citamos aqueles formados com Al, Be, Bi, C, Co, Cu, H, Ga, Au, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Si, Sn, Pd, Os, Ir ou Zn.

Na segunda categoria temos os elementos que ligados ao U não formam compostos intermetálicos, e que são divididos em dois grupos. O primeiro inclui elementos com pequena solubilidade terminal na fase γ , como: Mg, Ca, Ag, Na, L, W, Ta, Th, Cr e Va. Enquanto que o segundo grupo constitui-se de elementos que adicionados ao urânio produzem ligas com extensa solubilidade na fase γ , incluindo: Mo, Nb, Ti, Zr, Hf e Re. Como nos outros grupos, nenhum destes elementos tem apreciável solubilidade nas fases α ou β .

Neste último grupo destacamos o Nb e o Zr devido às baixas secções de choque de absorção aos neutrons térmicos, respectivamente 1,1 barns e 1,5 barns⁽⁷⁾. Numa primeira avaliação, estes dados indicam que suas ligas com U seriam atrativas sob ponto de vista nuclear.

II.2. DIAGRAMA U-Nb E SUAS FASES METAESTÁVEIS

Para este assunto nos basearemos inicialmente no trabalho de Pfeil⁽⁸⁾, de onde foi retirado o diagrama binário U-Nb apresentado na Figura 2.

A linha "liquidus" apresenta-se sob a forma de uma curva monotônica, que decresce de 2415°C, temperatura de fusão do Nb, até 1132°C, temperatura de fusão do U. A linha

"solidus" apresenta um maior distanciamento da linha "liquidus" entre 20 e 50% peso Nb. O desvio máximo de temperatura entre as duas curvas atinge 300°C a 30% peso Nb.

Abaixo da linha "solidus" tem-se uma região monofásica constituída de uma solução sólida γ cristalizada num sistema cúbico de corpo centrado (ccc). A separação da fase γ em duas, γ_1 e γ_2 , implica na existência de uma região de imiscibilidade. Embora com mesmas estruturas cristalinas, estas fases vão diferir em composição na temperatura monotética: γ_1 , contém aproximadamente 5,6% peso Nb, enquanto γ_2 apresenta-se com 50% peso Nb. Posteriormente, Ivanov⁽¹²⁾ divulgou um valor mínimo ligeiramente superior e igual a 7,3% peso Nb (17,5% at. Nb), segundo apresentado na figura 4.

De acordo com Pfeil uma reação monotetóide $\gamma_1 + \alpha + \gamma_2$ ocorre a $(650 \pm 5)^\circ\text{C}$ para um teor de 5,6% peso Nb. Entretanto, Dwight e Mueller⁽⁹⁾ estabeleceram anteriormente a concentração do monotético igual a 8,1% peso Nb a uma temperatura de $(634 \pm 2)^\circ\text{C}$. Recentemente, alguns pesquisadores russos propuseram uma nova variação no diagrama, na qual mantém-se a forma geral, mas a natureza da decomposição monotetóide da fase γ sofria alteração para formar uma solução sólida a 650°C segundo $\gamma_1 + \beta + \gamma_2$.

Segundo Pfeil, uma reação peritetóide $\beta + \gamma_1 + \alpha$ ocorreria a 667°C , com a solubilidade máxima do Nb dentro da fase β atingindo 0,6% peso a 720°C . Anteriormente Dwight e Mueller⁽⁹⁾ haviam estabelecido esta temperatura como sendo 670°C . Os trabalhos posteriores apresentam divergências quanto a natureza desta transformação. A Figura 3 reúne os diagramas segundo Pfeil⁽⁸⁾ e Rogers⁽¹⁰⁾, podendo-se notar um desacordo no valor da temperatura de transformação $\beta + \alpha$, e portanto se esta ocorre por intermédio de uma reação peritetóide ou eutetóide. Rogers⁽¹⁰⁾ empregou técnicas de resistometria e dilatometria e divulgou um valor de 664°C . Embora estes trabalhos tenham mostrado que a transformação ocorre na faixa de 664 a 670°C , é importante conhecer se ela acontece acima ou abaixo da transformação $\alpha + \beta$ do U puro, visto que isto determina respectivamente a natureza peritetóide ou eutetóide deste fenômeno.

Em seu estudo envolvendo estruturas de equilíbrio, D'Amato ⁽¹¹⁾ concluiu que a transformação $\beta + \alpha$ envolve uma reação do tipo eutetóide: $\beta + \alpha + \gamma_1$, vindo a confirmar assim os resultados de Rogers. Ivanov ⁽¹²⁾ discutiu sobre a natureza da reação eutetóide de decomposição da fase β , apresentando dados que confirmavam a inexistência do campo $\alpha + \gamma_1$, mostrando também que a transformação se daria a 650°C segundo: $\beta + \alpha + \gamma_2$. Mais recentemente outro pesquisador, Terekhov ⁽¹³⁾ confirmou estas observações, e segundo este autor a decomposição da fase β ocorreria mesmo em ligas com 0,4% peso Nb (1,0% at. Nb).

Do exposto anteriormente percebe-se que de maneira geral a forma do diagrama já é estabelecida, porém ainda permanecem dúvidas sobre alguns aspectos que ainda são investigados atualmente.

Uma característica bastante interessante e alvo de várias pesquisas reside no estudo das fases metaestáveis das ligas U-Nb.

Segundo o trabalho inicial de Anagnostidis ⁽¹⁴⁾, ligas U-Nb resfriadas rapidamente do campo de fase γ sofrem transformação martensítica e resultam em estruturas metaestáveis. Resultados posteriores das análises de Tangri e Chaudhuri ⁽¹⁵⁾ mostraram pequenas variações nos limites de existência das diferentes fases metaestáveis em relação aos obtidos por Anagnostidis. Porém, estas discrepâncias foram explicadas em função dos efeitos das impurezas nas estruturas produzidas. Investigações mais recentes de Jackson ⁽¹⁶⁾ estabeleceram limites intermediários aos encontrados pelos autores anteriores.

O procedimento experimental, idêntico nos três trabalhos, iniciava-se com a preparação e homogeneização das ligas. Em seguida, após receberem um tratamento térmico no campo γ a 900°C por diferentes tempos, as amostras eram resfriadas em água. As estruturas resultantes eram então, examinadas por metalografia e difração de Raios-X. A Tabela II reúne as fases metaestáveis e os limites de suas existências nos trabalhos citados.

Tabela II - Fases metaestáveis observadas no sistema U-Nb

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	ESTRUTURA CRISTALINA	LIMITES DE EXISTÊNCIA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO (% at. Nb)		
			(14) Anagnostidis	(15) Tangri	(16) Jackson
α'	Fase α super saturada com aspecto acicular (α'_a), ou em bandas (α'_b)	- Ortorrômbica - Contração do parâmetro b_0	α'_a : 1-5 α'_b : 5-8,8	α' : 1-10	α'_a : 1-5 α'_b : 5-9
α''	Fase α super saturada com aspecto em bandas	monoclínica, similar a α' , mas ângulo entre a e b maior que 90° ($\gamma > 90^\circ$)	8,8-15,7	10-15,8	9-16
γ^0	Fase γ super saturada com aspecto em bandas e lenticular	tetragonal baseada num bloco de $2 \times 2 \times 1$ células γ ($c/a \leq 0,5$)	acima 15,7	acima 15,8	16-21

De acordo com Jackson⁽¹⁶⁾, acima de 21% at. Nb a estrutura γ (ccc) é mantida no resfriamento rápido.

II.3. SEGREGAÇÃO DE SOLUTO NA SOLIDIFICAÇÃO

II.3.1. TIPOS DE SEGREGAÇÃO⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

Os líquidos que são solidificados, para a produção de ligas industriais usualmente contêm, além dos elementos solutos intencionalmente adicionados por seus efeitos benéficos, impurezas que se agregam ao metal líquido.

Quando uma liga solidifica, é aplicável uma regra aproximadamente geral, segundo a qual o soluto, presente como elemento de liga ou como impureza, tem diferentes solubilidades no estado líquido e no estado sólido. Este fato geralmente conduz a uma segregação de soluto no fundido.

Existem duas maneiras básicas de se encarar não-uniformidade de distribuição de soluto resultante. Uma delas relaciona-se com as heterogeneidades químicas de longo alcance (dentro das dimensões da macroestrutura) denominada então macrosegregação. Em contra partida heterogeneidades de curto alcance (dentro das dimensões da microestrutura) são chamadas de microsegregação ou zoneamento.

Essas duas formas podem ocorrer simultaneamente, ou não, num mesmo lingote. Podem ainda serem classificadas como positiva ou negativa, se os valores locais de composição química são maiores ou menores, respectivamente, que a composição nominal da liga (Co).

II.3.2. MACROSEGREGAÇÃO⁽¹⁹⁾

A solidificação de uma liga, normalmente ocorre numa faixa de temperaturas (intervalo de solidificação) com um determinado gradiente térmico, dando origem a uma região contendo sólido e líquido (região semi-sólida).

A macrosegregação pode ser o resultado do transporte de soluto segregado na região semi-sólida para outras re

giões do lingote, ou então pela formação e movimentação de fase sólida (ou líquida) no líquido. Há vários mecanismos propostos que podem levar à macrossegregação, sendo que num lingote é difícil de se identificar quais os mais importantes, visto que podem atuar simultaneamente. Os mecanismos para o transporte de soluto segregado seriam:

- a) Difusão de soluto na camada de difusão junto a interface sólido/líquido para regiões afastadas do líquido. Este mecanismo só seria atuante quando fossem envolvidos longos tempos de resfriamento, mas quando se tem convecção forçada este transporte de soluto pode ser aumentado;
- b) Fluxo interdendrítico na região semi-sólida em consequência da contração de solidificação, levando ao transporte de líquido enriquecido em soluto no sentido do sólido ($K < 1$);
- c) Fluxo convectivo na região interdendrítica, devido a gradientes de concentração ou gradientes de temperatura. A densidade do líquido varia em função do soluto rejeitado na interface sólido/líquido. Assim, dependendo da variação de densidade e do gradiente de temperaturas na região semi-sólida, tem-se um fluxo de líquido nesta região que pode causar macrossegregação.

A determinação quantitativa da macrossegregação, é geralmente realizada por meio de análises químicas via úmida ou por espectrografia de massa em amostras retiradas de pontos estratégicos da macroestrutura. Uma aproximação qualitativa é possível se conseguir usando radiografias gama da estrutura solidificada através das radiações provindas de solutos marcados isotopicamente.

II.3.3. MICROSSEGREGAÇÃO

A este termo associamos variações de composição de soluto localizadas numa escala menor que o tamanho do cristal, de tal forma que após a solidificação resultam em gradientes de concentração na fase primária da microestrutura (zoneamento). As diferenças de composição química podem ser tão acentuadas que levarão a precipitação de fases secundárias em pro

porções maiores que as previstas pelo diagrama de equilíbrio correspondente.

A microsegregação pode-se apresentar sob três tipos:

A - Intercelular - Observada nos espaços intercelulares, onde aparece como nódulos de segregação ricos em soluto. Pode se manifestar mesmo em metais tecnicamente "puros", levando ao acúmulo localizado de impurezas.

B - Interdendrítica - Tecnologicamente é o tipo mais predominante e problemático de microsegregação, sendo por isso mais detalhadamente estudado. Na solidificação dendrítica de ligas com coeficiente de distribuição de soluto, $K < 1$, os ramos dendríticos crescem com as extremidades voltadas para o líquido, porém entre estes o líquido remanescente é enriquecido pelo soluto rejeitado pelo sólido. Estudos ⁽²⁰⁾ mostram que a microsegregação é geralmente mais severa entre os ramos dendríticos primários do que entre os secundários.

C - Intergranular ou de contorno de grão - Representada pelo acúmulo de soluto na união entre dois grãos, independente de outra segregação manifestante na microestrutura.

A detecção quantitativa da microsegregação exige o emprego de técnica especial como a microanálise por meio de microsonda eletrônica que permite a detecção de composições químicas pontuais na microestrutura da liga.

II.3.4. TEORIAS E MODELOS SOBRE MICROSEGREGAÇÃO

A solidificação de lingotes de ligas metálicas corresponde, na prática, a um fenômeno em não-equilíbrio. A ocorrência de rejeição de soluto adiante da interface sólido/líquido (S/L), que avança no seio do banho fundido, provoca o aparecimento de gradientes de composição na estrutura solidificada. A estrutura resultante, quimicamente heterogênea, contra

ria em parte o diagrama de equilíbrio correspondente, pois ob
têm-se valores locais de composição maiores ou menores que o
valor nominal⁽²¹⁾.

Alguns princípios básicos devem ser introduzidos na análise do problema da segregação de soluto. Consideremos inicialmente uma liga binária que solidifica-se unidirecional
mente com velocidade de resfriamento constante para simplifica
ção do tratamento. Se A é o solvente e B o soluto, define-se o
coeficiente de distribuição no equilíbrio K, como o quociente
entre a concentração de B no sólido e no líquido, quando os
dois estão em equilíbrio sob condições isotérmica e isobárica.

$$K = \frac{C_S}{C_L} \quad (1)$$

Nos tratamentos teóricos apresentados a seguir, as linhas solidus e liquidus são assumidas como sendo retas na faixa de concentração analisada, logo o coeficiente K será con
siderado como uma constante.

Deve-se notar que abordaremos detalhadamente o caso mais usual onde $K < 1$, mas o tratamento é inversamente vá
lido para $K > 1$, característica do sistema U-Nb.

Analisemos primeiramente a redistribuição de so
luto quando a solidificação é dita em equilíbrio, ou seja, quan
do consideramos a interface S/L plana e di
fusão total nos esta
dos líquido e sólido. Neste caso o primeiro sólido forma-se da temperatura liquidus T_L , com composição $K.C_0$, menor que a com
posição inicial do líquido C_0 . O balanço em massa do soluto é
rejeitado da interface S/L e difunde-se no líquido.^{(19) (21)}

Assim, na temperatura genérica T, o sólido de composição C_S^* é formado em equilíbrio na interface S/L com um líquido de composição uniforme C_L^* .

Por causa da completa difusão no sólido e líqui
do, estes tornam-se homogêneos, com composições $C_S = C_S^*$ e
 $C_L = C_L^*$ respectivamente. A figura 5 reúne as diversas etapas do processo de solidificação com o diagrama de fases correspon
dente. Se aplicarmos a regra de conservação de massa ou soluto

à temperatura T, obtemos:

$$C_S \cdot f_S + C_L \cdot f_L = C_0 \quad (2)$$

Onde f_S e f_L são as frações em peso de soluto no estado sólido e líquido respectivamente, logo $f_S + f_L = 1$.

Rearranjando a equação(2) e substituindo o valor de $f_L = 1 - f_S$, obtemos (22):

$$C_S = \frac{K \cdot C_0}{1 + f_S (K - 1)} \quad (3)$$

A situação anterior é difícil de ocorrer experimentalmente. Um caso muito mais interessante do ponto de vista prático é encontrado quando não assumimos difusão no estado sólido. Como anteriormente, observamos que primeiro solidifica-se um sólido com composição $K \cdot C_0$, porém durante posterior resfriamento, o líquido se enriquece, mas o sólido formado nos estágios anteriores permanece com composição inalterada, visualizado na figura 6.

Um tratamento quantitativo é obtido ao equacionarmos a rejeição de soluto quando uma pequena quantidade de sólido se forma. Assim, na temperatura T, sólido de composição C_S^* está resfriando-se do líquido com composição C_L^* , e o balanço de soluto requer (21):

$$(C_S - C_S^*) \Delta f_S = f_L \cdot \Delta C_L \quad (4)$$

Como $C_S = C_L$ para $T = T_L$, temos:

$$(C_L - C_S^*) \Delta f_S = (1 - f_S) \Delta C_L \quad (5)$$

Substituindo o valor de K e integrando de $C_S^* = K \cdot C_0$ para $f_S = 0$ até f_S , obtém-se a composição C_S^* do sólido na interface em função da fração solidificada:

$$C_S^* = K \cdot C_0 \cdot (1 - f_s)^{K-1} \quad (6)$$

Dentre os trabalhos que abordaram o tratamento acima, a hipótese de Pfann ⁽²³⁾ é a mais conhecida, e supõe mistura total de soluto no líquido sendo efetuada por fortes movimentos de convecção no seio do banho fundido.

A equação (6) é conhecida como equação de solidificação em não-equilíbrio ou equação de Scheil.

As condições de microsegregação em lingotes são bem diferentes, pois se tem crescimento dendrítico. Porém, na solidificação de lingotes a equação (6) tem sido utilizada como primeira aproximação quantitativa para o cálculo de microsegregação. ⁽²⁴⁾ Esta equação mostra a evolução da composição e prevê a formação de fases com a diminuição da concentração de soluto. No entanto, se não houver a formação de fases, como no caso do diagrama isomorfo, a concentração do sólido tende a zero em soluto (para $K > 1$).

O trabalho de Tiller ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ propõe outro tratamento limitante à cinética de solidificação normal ou em equilíbrio. Assumem-se as condições de contorno anteriores, mas se admite limitada difusão e inexistência de convecção no líquido. Sua hipótese baseia-se na formação de um transiente inicial, onde o primeiro sólido a se formar tem composição $K \cdot C_0$. O soluto rejeitado no líquido é transportado somente por difusão formando uma camada limite de difusão rica em soluto na frente da interface.

Neste processo a camada gradualmente aumenta em soluto até chegar ao estado estacionário, quando se forma o sólido com composição C_0 .

Quando a interface atinge a extremidade do banho (solidificação unidirecional), forma-se um transiente final, que é bem menor que o inicial e cuja concentração em soluto aumenta abruptamente de C_0 à C_E no fim do lingote. A figura 7 esquematiza as etapas da solidificação segundo este modelo.

No estado estacionário, a quantidade de soluto na frente da interface deve ser constante, assim a quanti

dade de soluto que deixa o líquido no avanço da interface deve ser igual a quantidade de soluto na região considerada. Para que isto ocorra, a concentração do sólido deve ser igual a do líquido não perturbado. A distribuição de soluto na camada limite no estado estacionário é calculada resolvendo a equação diferencial de difusão:

$$D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} + R \frac{\partial C_L}{\partial x'} = 0 \quad (7), \text{ onde:}$$

x' = distância da interface;

D_L = coeficiente de difusão do soluto no líquido;

R = velocidade de movimento da interface.

Assumindo as condições de contorno de que para: $x'=0+C_L=Co/k$ e para $x'=\infty+C_L=Co$, a solução encontrada por Tiller⁽²⁵⁾ foi:

$$C_L = Co \left[1 + \frac{1-K}{K} \cdot \exp - \left(\frac{R \cdot x'}{D_L} \right) \right] \quad (8)$$

A redistribuição de soluto no transiente inicial pode ser calculada empregando-se a equação de difusão dependente do tempo:

$$\frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} + R \frac{\partial C_L}{\partial x'} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (9)$$

Agora, as condições de contorno devem satisfazer a:

$-C_L = Co$ em $t = 0$ para $x' > 0$ e;

$-C_L = Co$ em $x' = \infty$ para $t > 0$.

A solução apresentada por Smith & Tiller⁽²⁶⁾ envolvendo pequenos valores de K reduz-se a:

$$C_S^* = Co \left[1 - (1-K) \cdot \exp - \left(\frac{KR \cdot x}{D_L} \right) \right] \quad (10)$$

A equação (10) mostra que a distribuição de soluto na frente da interface depende de R , que é diretamente proporcional a velocidade de resfriamento do lingote. Assim, tem-se que a um aumento na velocidade da interface, haverá um acréscimo de C_S^* e em contrapartida uma diminuição de R levará a uma correspondente diminuição de C_S^* .

Para chegarmos a uma aproximação mais real do processo de solidificação na prática, devemos considerar alguma convecção natural no líquido, pois este fato verifica-se experimentalmente devido ao estabelecimento de gradientes térmicos dentro do banho fundido em resfriamento. Neste sentido, o tratamento de Burton ⁽²⁷⁾ supõe uma camada limite de difusão de espessura δ , fora da qual a composição do líquido é mantida uniforme por convecção, e dentro desta toma parte somente o fenômeno de difusão no transporte de massa (figura 8)

A análise de Burton ⁽²⁷⁾ resolve a equação de difusão para o estado estacionário, considerando-se um grande volume líquido, cuja composição média permanece inalterada e igual a C_0 . Admitindo-se primeiramente que $C_L = C_L^*$ na interface S/L (para $x' = 0$), e que $C_L = C_0$ em $x' = \delta$, a solução é dada como:

$$\frac{C_L^* - C_S^*}{C_0 - C_S^*} = \exp\left(-\frac{R \delta}{D_L}\right) \quad (11)$$

Podemos agora definir um coeficiente de distribuição efetivo $K' = C_S^*/C_0$, e substituindo-o na equação (11) obtemos:

$$K' = \frac{K}{K + (1 - K) \exp\left(-\frac{R \delta}{D_L}\right)} \quad (12)$$

Estas equações podem ser usadas para descrever a redistribuição de soluto em cadinhos de extensão bastante superiores à da camada limite. Neste caso estabelece-se um equilíbrio dinâmico e expressão idêntica a equação (6) é fa

cilmente derivada, exceto que neste caso aparecerá em lugar a K , coeficiente de distribuição em equilíbrio, a constante K' acima mencionada.

$$C_S^* = K' C_0 (1-f_S)^{(K'-1)} \quad (13)$$

Esta equação é mais conhecida como "equação de segregação normal modificada", e aplica-se à região de crescimento monofásico com interface S/L plana.

A utilização da equação (13) requer conhecimento de parâmetros da solidificação, cuja determinação nem sempre é realizada na fundição de lingotes. A Figura 9 mostra os perfis finais de concentração de soluto no elemento de volume solidificado, segundo as quatro hipóteses de redistribuição abordadas anteriormente.

Correções da equação (6), considerando o efeito de difusão no sólido mostram uma maior aproximação dos valores experimentais com os calculados, mas mesmo assim são necessárias análises mais precisas, considerando entre outros aspectos a morfologia das dendritas e o seu coalescimento.

A influência da difusão no sólido foi analisada em detalhes por Flemings e Brody⁽²⁸⁾, que assumiram:

- a) coeficiente de difusão do soluto D , como função da temperatura e/ou composição: $D = f(T, C_S)$, $U(D) = \text{cm}^2/\text{s}$;
- b) velocidade de coalescimento das dendritas com geometria achatada, sendo uma função contínua:

- . constante: $\frac{d\lambda_i}{dt} = u$, ou

- . parabólica: $\frac{d\lambda_i}{dt} = \frac{w}{2t}$, onde:

- u e w = constantes;
- t = tempo de solidificação (s);
- λ_i = posição da interface S/L (cm).

c) densidades líquida e sólida iguais e constantes.

A solução analítica da conservação de soluto dentro do elemento de volume, após integração matemática de $C_S^* = K.C_0$ p/ $f_s = 0$. resultou em⁽²⁸⁾:

$$\text{- para } \frac{d\lambda_i}{dt} \text{ constante: } C_S^* = K.C_0 \left[1 - \frac{f_s}{1 + \alpha K} \right]^{K-1} \quad (14)$$

$$\text{- para } \frac{d\lambda_i}{dt} \propto \frac{1}{\sqrt{t}} : C_S^* = K.C_0 \left[1 - (1 - 2\alpha K) \cdot f_s \right]^{\frac{K-1}{1-2\alpha K}} \quad (15)$$

onde: $\alpha = \frac{Dt_f}{(L/2)^2}$, sendo

t_f = tempo local de solidificação (s) e,
L = espaçamento interdendrítico (cm).

A equação (15) se torna a equação (3) quando $\alpha = 0,5$, e transforma-se na equação (6) quando $D = 0$ e $\alpha = 0$.

Entretanto, mesmo usando o modelo simplístico descrito pela equação (15), não é possível de se obter um acordo exato entre os resultados teóricos e os dados experimentais. Infelizmente nem quando a geometria dos ramos dendríticos é assumida como cilíndrica e empregam-se análises numéricas para solução da equação (14) obtém-se valores correspondentes. A maior discrepância reside em assumir-se uma geometria simples de crescimento, o que não ocorre na prática, onde além desta ser complexa temos efeitos de contínuas mudanças devido à um segundo fator: o efeito do raio de curvatura sobre o tamanho do elemento de volume. Como consequência poderíamos encontrar micro regiões com fusão local, enquanto outras estariam se solidificando. A este respeito ainda não se desenvolveu tratamento matemático adequado, que basicamente envolverá a análise de equações complexas derivadas de tempo (t), distância (x) e também das coordenadas polares (θ) relacionadas com a morfologia de crescimento das dendritas.

II.4. HOMOGENEIZAÇÃO DE MICROSSEGREGAÇÃO

II.4.1. HOMOGENEIZAÇÃO DE LIGAS EM GERAL

Durante a solidificação de ligas, microssegregação ocorre porque a velocidade de difusão dos solutos no estado sólido é muito pequena para manter um sólido de concentração uniforme em equilíbrio com o líquido⁽²⁹⁾. Uma estrutura fundida é exemplificada na Figura 10, mostrando um padrão repetitivo de microssegregação ($K < 1$). Durante homogeneização, a liga naturalmente tende a uma concentração uniforme mostrada na Figura 11.

Para descrever a cinética de homogeneização, as equações são obtidas resolvendo-se a equação de difusão em estado não estacionário (2ª Lei de Fick). Fica estabelecido um perfil de concentração inicial devido a microssegregação e como condição de contorno a invariabilidade da composição em posições intermediárias nas dendritas (igual a C_0). Isto implica que a solução exata depende do perfil inicial da microssegregação da liga. A solução da 2ª Lei de Fick deve satisfazer:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (16)$$

- condição inicial: $C(x, 0) = f(x)$
- condições de contorno: $\frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0$; $\frac{\partial C(e, t)}{\partial x} = 0$ p/ $t > 0$

onde: $e = L/2 =$ metade do espaçamento interdendrítico;

$D =$ coeficiente de difusão do soluto (cm^2/s).

Aplicando-se o método de separação de variáveis, a solução obtida é apresentada⁽²⁹⁾ como:

$$C(x, t) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D \cdot t}{e^2} \right) \cos \frac{n \pi x}{e}$$

(17), onde:

$$A_n = \frac{2}{\epsilon} \int_0^L f(x) \cdot \cos \frac{n\pi x}{\epsilon} dx \quad (18)$$

Na equação (17), C_0 é a composição média da liga, e A_n a amplitude inicial. Este valor é calculado pela equação (18), utilizando-se $f(x)$ como a distribuição inicial de soluto na estrutura "bruta de fundição".

Esta solução é genérica, porém existem soluções que consideram um perfil aproximado de microsegregação e que podem ser utilizadas para cálculos de tempos e temperaturas de homogeneização.

Consideremos o perfil com variação cossenoidal de microsegregação, conforme mostrado na figura 12. Chega-se a seguinte solução para a equação da difusão a uma determinada temperatura:

$$C(x,t) = C_0 + \delta C \cos \frac{\pi x}{\epsilon} \exp - \frac{t}{\zeta} \quad (19)$$

onde:

- os significados dos termos estão indicados na fig. 12;

$$\zeta = \frac{\epsilon^2}{\pi^2 D} = \text{tempo de relaxação};$$

- δC = amplitude ou desvio inicial da concentração média.

A concentração máxima na posição $x = 0$ pode ser obtida pela equação (20) abaixo:

$$C_M = C(0, t) = C_0 + \delta C \exp(-t/\zeta) \quad (20), \text{ e no } t = \zeta:$$

$$C_M = C(0, \zeta) = C_0 + \delta C/2,718 \quad (21)$$

Um parâmetro útil para descrever a cinética de homogeneização é o índice de microsegregação residual, defi

nido como.

$$\Delta = \frac{C_M - C_m}{C_M^0 - C_m^0} \quad (22), \text{ onde:}$$

C_M = Concentração máxima de soluto no tempo t , isto é, $C_M = C(0, t)$;

C_M^0 = Concentração máxima de soluto no tempo 0, isto é, $C_M^0 = C(0, 0)$;

C_m = Concentração mínima de soluto no tempo t , isto é, $C_m = C(e, t)$;

C_m^0 = Concentração mínima de soluto no tempo 0, isto é, $C_m^0 = C(e, 0)$.

Para o material bruto de fundição $\Delta = 1$, e de pois de homogeneização completa, $\Delta = 0$. Pode-se encontrar $C_M - C_m$ aplicando a equação (17) para $X = 0$ e $X = e$, efetuando-se a subtração indicada. Assim, o índice Δ pode ser escrito como:

$$\Delta = \frac{2 \cdot \sum_{n=1,3,\dots,\text{ímpar}}^{\infty} A_n \cdot \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D \cdot t}{e^2}\right)}{C_M^0 - C_m^0} \quad (23)$$

A equação (23) é útil na predição aproximada de tempos e temperaturas requeridas para homogeneizar uma da estrutura fundida. Se considerarmos um perfil inicial com variação cossenoidal de microsegregação, obtemos a seguinte expressão derivada da equação (23):

$$\Delta = \frac{2 \Delta C \exp(-t/\tau)}{C_M^0 - C_m^0} \quad (24)$$

II.4.2. SEGREGAÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO DE LIGAS U-Nb

Jackson ⁽³⁰⁾ mostrou macrossegregação em lingotes U - 6,3% peso Nb fundidos a arco ou por indução envolvendo a formação de macrobandas ricas em Nb, cuja origem foi relacionada com mudanças periódicas e abruptas nas velocidades de extração de calor do banho líquido.

Dickerson et alli ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ desenvolveram estudos envolvendo ligas U - 10% peso Nb preparadas por diferentes técnicas de fundição. As conclusões obtidas indicaram alguns procedimentos para reduzir e até eliminar macrobandas durante a preparação das ligas, visto que em tratamentos de homogeneização este tipo de segregação ainda permanece. São eles:

- a) Redução das flutuações de corrente sobre a superfície de banhos líquidos fundidos à arco;
- b) Isolamento da zona de solidificação de flutuações térmicas, por exemplo a velocidade de extração de calor do molde;
- c) Aumento da velocidade de solidificação para minimizar o tempo de segregação por efeito gravitacional.

Este último efeito foi explicado por Cadden ⁽³³⁾ como sendo decorrente da diferença de densidade entre U (ver tabela I) e Nb (8,4 g/cm³). Por ser o Nb um metal menos denso, é de se esperar que os primeiros cristais ricos em soluto, flutuem na região em que coexistem num estado de suspensão semi-fluída com o líquido remanescente. Isto conduzirá a outro tipo de macrossegregação classificada como inversa, que poderá aparecer no topo e/ou centro do lingote. Cadden ⁽³³⁾ detectou esta segregação inversa em lingotes U - 6,3% peso Nb, cujos centro e topo apresentavam-se como regiões mais ricas em soluto, variando em aproximadamente 1% peso Nb em relação ao restante da macroestrutura.

A microsegregação em ligas U - Nb tem sido verificada por diferentes autores. Jackson ⁽³⁴⁾, relatou que em ligas U - 6,4% peso Nb, o conteúdo em Nb determinado por microsonda eletrônica variava de 7,5% peso no centro da dendri

ta, para aproximadamente 5,0% peso no centro do espaçamento interdendrítico, ao longo de uma distância de 60 μ m.

Snyder⁽³⁵⁾, trabalhando com análises semi-quantitativas de Nb (microanálises pontuais sem correções), observou microsegregação dendrítica em U-6% peso Nb com variação entre 8,6% peso Nb e 2,5% peso Nb, respectivamente as concentrações máximas e mínimas da zona central de grandes lingotes, obtidas ao longo de distâncias da ordem do espaçamento interdendrítico medindo cerca de 300 μ m.

Baseados nos resultados experimentais os autores mostraram que a microsegregação em ligas U-Nb pode ser eliminada por tratamentos térmicos à temperaturas usuais dos fornos industriais. Usando critério qualitativo (difração de RX e microdureza) para avaliar homogeneização, Jackson⁽³⁴⁾ conclui que 4 hs a 1150^oC eram suficientes para homogeneizar ligas U-6,4% peso Nb com gradiente de concentração inicial de 2,5% peso Nb. Os tempos e temperaturas utilizados para remoção da microsegregação não eliminaram a macrosegregação da liga, constituída por macrobandas com um gradiente de 0,3% peso Nb sobre a estrutura homogeneizada, ao longo de intervalos repetitivos de 2mm.

Snyder⁽³⁵⁾ desenvolveu um modelo aproximado para descrever a microsegregação na estrutura da liga U - 6,0% peso Nb, obtendo boa concordância entre os dados experimentais e os teóricos. Os resultados indicaram que a microsegregação foi eliminada após tratamento da estrutura bruta de fundição por 6 hs a 1000^oC, reduzindo-se sensivelmente o gradiente de concentração inicial que era de 6,1% peso Nb.

II.5. MICROANÁLISES POR RAIOS-X

II.5.1. MICROSSONDA ELETRÔNICA ANALISADORA (MEA)

O uso de um feixe eletrônico finamente focado ou microsonda como forma de excitação em análises espectro

químicas por raios-X foi assunto inicial em uma patente americana depositada em 1947 por Hillier⁽³⁶⁾. Pouco tempo depois a mesma idéia foi concebida independentemente por André Guinier na Universidade de Paris, e o primeiro instrumento denominado Microsonda Eletrônica Analisadora (MEA) foi construído em 1949 por um de seus discípulos, Raymond Castaing⁽³⁷⁾.

A interação dos elétrons com o átomo alvo, é um processo complicado, e muitos fenômenos (além da emissão de raios-X característicos) devem ser levados em conta pelo analista. Para melhor compreensão das bases da técnica de microanálise, vamos descrever sucintamente os eventos que se desenvolvem no material analisado.

Num canhão eletrônico, um filamento é aquecido pela passagem de corrente até a temperatura na qual emite elétrons. Estes são acelerados pela aplicação de um potencial elétrico e focalizados num feixe estreito de 0,1-1 μ de diâmetro por meio de lentes eletromagnéticas (feixe eletrônico primário).

De maneira global, quando este feixe eletrônico incide sobre a superfície de uma amostra sólida, diversos fenômenos ocorrem, sendo os mais importantes ilustrados na Figura 13. A energia do feixe de bombardeio deve ser maior que a energia de excitação requerida para remover elétrons de camadas eletrônicas internas dos átomos. Desta forma, os elétrons primários podem penetrar na amostra, e colidindo com os átomos alvos ao longo de suas trajetórias transferir-lhes energia⁽³⁸⁾. Como consequência destas colisões, ambas a velocidade e direção dos elétrons mudam, ou seja, eles são desacelerados e espalhados com pequena ou nenhuma perda de energia, podendo inclusive interagir com os átomos de superfície produzindo elétrons secundários (baixa energia).

A profundidade de penetração dos elétrons na amostra depende da energia do feixe primário e do material alvo. Nos sólidos e para as energias usadas em microsondas, esta profundidade é tipicamente da ordem de 1 a 10 μ . Alguns elétrons podem ser absorvidos pela amostra, havendo transformação da energia em calor e/ou luz. Os elétrons transmitidos podem não mudar de direção ou ainda serem espalhados em dife

rentes ângulos de forma elástica (sem perda de energia) ou inelástica (com alguma perda de energia).

Experimentos com gases excitados (39) mostram que o feixe primário difunde-se lateralmente assim como penetra na amostra. A combinação dos dois fenômenos determina o contorno da região excitada, que se aproxima ao de uma esfera. Uma boa parte dos elétrons primários é reemitida antes de sua energia cinética ser gasta, sendo ditos retroespalhados, e isto afetará de maneira significativa a intensidade de emissão de Raios-X.

Desvios de contornos da superfície da amostra sob incidência normal de elétrons causam mudanças no coeficiente de retroespalhamento e por isso elétrons retroespalhados podem mostrar o relevo tão bem como as diferenças em número atômico.

Sob o enfoque da microanálise, o fenômeno mais importante ocorre quando o feixe primário remove os elétrons de camadas internas dos átomos alvos, de forma a ionizá-los. Estes átomos podem subsequentemente perder uma porção de sua energia de ionização, quando a vacância desta camada interna é preenchida por um elétron mais próximo. Com isto produz-se outra vacância na região em que este elétron ocupava anteriormente. Neste processo é liberada uma quantidade de energia que é igual à diferença das energias potenciais dos dois níveis de orbitais, a qual poderá manifestar-se de duas formas. Ou um elétron é rejeitado de uma camada externa (elétron Auger), e o excesso de energia sobre o potencial de ionização é usado para imprimir-lhe energia cinética, ou em outra circunstância a energia liberada é totalmente usada para emitir um fóton de raio-X.

Deve-se observar que as ionizações de níveis energéticos internos de um átomo que levarão a emissão de fótons de raios-X, podem ser causadas tanto pelo impacto do feixe primário, bem como pela interação com um outro fóton de raio-X. No primeiro caso temos uma excitação primária, e no segundo caso uma excitação secundária ou fluorescência por raios-X. Existem outros mecanismos, porém estes não são de

grande relevância em microanálise.

Se a intensidade da emissão de fótons de uma fonte de raios-X for plotada em função do comprimento de onda (λ), será obtido um espectro de raios-X, onde aparecerão picos de alta intensidade, os chamados raios-X característicos, contra um fundo de radiação contínua de muito pouca intensidade (back-ground).

A nomenclatura tradicional dos níveis energéticos usados em espectroscopia de raios-X é apresentada na tabela III, relacionando os níveis energéticos, orbitais e sub-orbitais.

Tabela III - Níveis energéticos de orbitais eletrônicos

Níveis Atômicos																
n	1	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4
l	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2	3	3
j	1/2	1/2	1/2	3/2	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	5/2	7/2
Nomenclatura Adotada	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	N _I	N _{II}	N _{III}	N _{IV}	N _V	N _{VI}	N _{VII}

Onde, de acordo com a Teoria da Mecânica Quântica:

n = n^o quântico principal;

l = n^o quântico azimutal ou de momentum angular e;

j = n^o quântico magnético.

Uma listagem de possíveis linhas obtidas em transições energéticas é apresentada na Tabela IV, onde as mais usuais estão grifadas e os níveis energéticos iniciais e finais são indicados. A ionização de níveis K produz linhas K, e assim por diante. As letras gregas das linhas designam o orbital, enquanto que os números arábicos classificam a ordem de intensidade da emissão. As transições permiti

das são aquelas que obedecem às seguintes regras de transição:

$$\Delta n < 0, \Delta l = \pm 1 \text{ e } \Delta j = -1, 0, +1.$$

Algumas das transições que de acordo com o diagrama da Tabela IV poderiam ocorrer, não ocorrem totalmente ou são muito infreqüentes. Estas transições são ditas proibidas.

Tabela IV - Linhas e transições de raios X

NÍVEL FINAL	NÍVEL INICIAL DE IONIZAÇÃO									
	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	
L _I										
L _{II}	K _{α₂}									
L _{III}		K _{α₁}								
M _I			L _α	L _β						
M _{II}	K _{β₂}	L _{β₂}								
M _{III}	K _{β₁}	L _{β₁}								
M _{IV}	K _{α₁}		L _{β₁}	L _{α₂}						
M _V		K _{β₂}			L _{α₁}					
N _I			L _{γ₂}	L _{β₂}						
N _{II}	K _{β₂}	L _{γ₂}								
N _{III}	K _{α₂}									
N _{IV}			L _{γ₁}	L _{β₁}			M _{γ₂}			
N _V				L _{β₂}			M _{γ₁}			
N _{VI}			L _γ					M _{β₁}	M _{α₂}	}
N _{VII}			L _γ						M _{α₁}	
O _I			L _{γ₂}	L _{β₂}						
O _{II}			L _{γ₁}							
O _{III}										
O _{IV}			L _{γ₂}							
O _V				L _{β₂}						

Os espectrômetros de raios-X usados em micro sondas eletrônicas não conseguem diferenciar dubletes (linhas muito próximas no espectro). Neste caso, os dubletes são medi dos como se fossem uma linha simples, que são indicadas na ta bela IV por meio de chaves. Exemplificando, a notação K^{α} refere-se a medida do dublete $K^{\alpha}_1 + K^{\alpha}_2$.

Na prática as linhas de raios-X separadas e isoladas nos espectrômetros, têm suas intensidades medidas por intermédio de detectores de raios-X ⁽⁴⁰⁾. Diversos instrumentos eletrônicos são usados para amplificar e manipular de diferentes formas os sinais emitidos pelos detectores (figura 14).

II.5.2. ANÁLISE QUALITATIVA

Desde que o comprimento de onda de uma particular linha de raios-X característicos é uma função única do número atômico do elemento emissor, a identificação dos elementos presentes na amostra é facilmente realizada pela identificação das linhas presentes no espectro de emissão. Esta técnica, denominada análise por espectro dispersivo de comprimento de onda, usa de diferentes espectrômetros cristalinos (ver tabela V) mas oferece a vantagem de uma boa resolução de linhas. As desvantagens podem ser apontadas como o limitado intervalo de comprimento de onda coberto pelos cristais, necessitando vários tipos para uma única análise, além do reduzido tempo de coleta de sinais para cada linha, devido ao modo sequencial de operação do sistema.

Tabela V - Tipos de Cristais Comumente Usados em Espectrômetros de difração. ⁽⁴¹⁾

CRISTAL	FÓRMULA QUÍMICA	PLANOS (hkl)	FAIXA ANALÍTICA			
			λ (Å)	K	L	M
LIF	LIF	200	0,84 - 3,30	Sc - Sr	Te - U	-
Quartzo	SiO ₂	1011	1,39 - 5,48	S - Zn	Mo - Re	Tl - U
PET (a)	C ₆ H ₁₂ O ₆	002	1,82 - 7,16	Si - Fe	Sr - Mo	W - U
Mica (b)	K ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (F,OH) ₂	002	4,13 - 16,25	Ne - As	Co - Ag	La - Th
KAP (c)	C ₈ H ₈ O ₈	1011	5,54 - 21,81	F - P	Mn - Mo	La - Mg
TAP (d)	C ₈ H ₈ O ₈ Tf	1011	5,36 - 21,10	F - P	Mn - Mo	La - Mg

- (a) Pentaeritritol
- (b) Muscovita
- (c) Ftalato ácido de potássio
- (d) Ftalato ácido de Tálíio

Efeitos indesejáveis aparecem quando linhas intensas são emitidas, pois suas reflexões de mais alta ordem podem aparecer no espectro complicando assim a interpretação. A identificação qualitativa é feita por comparação com tabelas, onde as linhas emitidas por todos os elementos aparecem em função de seus respectivos comprimentos de onda.

Uma outra técnica qualitativa empregada baseia-se na análise por energia dispersiva, diferindo-se da anterior principalmente no tempo de coleta de dados, que é feita pelo detector de estado-sólido numa única operação de medida cobrindo todo o espectro. Esses detectores requerem o uso de nitrogênio líquido e são extremamente sensíveis a contaminação superficial, sendo por isso fechados em recipientes com janelas de berílio sob vácuo (por exemplo, silício com camada de lítio difundido). Em adição, esta técnica permite a identificação de um maior número de constituintes da amostra em poucos minutos.

A consideração mais importante em análise qualitativa refere-se a menor concentração que possa ser detectada com certeza na amostra. Esta concentração é frequentemente chamada de "limite de detectabilidade", e está relacionada com o erro estatístico que distingue a intensidade dos raios-x característicos da radiação back-ground. Geralmente o limite de detectabilidade é tomado como sendo igual a concentração que resulta numa intensidade de radiação característica igual a três vezes o desvio padrão da intensidade de radiação back-ground⁽⁴²⁾.

II.5.3. ANÁLISES QUANTITATIVAS

Castaing⁽³⁷⁾ mostrou os resultados de análises quantitativas de várias ligas, desenvolvendo uma teoria cog

rente e detalhada tratando com microanálises quantitativas. Diversos trabalhos posteriores introduziram modificações no esquema de correções de Castaing.

As intensidades relativas de raios-x emitidos dependem de muitos parâmetros, incluindo constantes físicas tais como coeficientes de absorção de massa e de campo fluorescente, mas também uma série de parâmetros instrumentais como potencial operante e ângulos de incidência dos feixes eletrônico e de raios-x emergentes.

A proposta de um modelo teórico deve primeiramente determinar o número médio de fótons primários de raios-x da linha de interesse produzidos dentro da amostra por um elétron incidente.

Se a probabilidade da geração de um fóton por um elétron é I , a probabilidade de que este mesmo fóton atinja o espectrômetro sem ser absorvido pela amostra será:

$$I' = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot I \cdot f \quad (25)$$

Onde Ω é o ângulo de cobertura do espectrômetro, f é a probabilidade de que o fóton gerado no interior da amostra e emitido em direção ao detector, dentro do ângulo Ω , atinja a superfície da amostra sem ser absorvido.

Pode-se relacionar a intensidade de emissão Y , com os processos de geração e absorção de raios-x dentro da amostra. Então, o número de fótons N , observado no período de tempo t , por um detector de eficiência de detecção P , cujo ângulo de cobertura da radiação emitida é Ω , será igual a:

$$N = Y \cdot t = I' \cdot P \cdot i_p \cdot t \quad (26)$$

Sendo que na equação acima, i_p é a intensidade de corrente do feixe (elétrons/s).

Para simplificação, usaremos sub-índices p , c e f para distinguir os parâmetros relacionados respectivamente com as radiações primárias, fluorescência excitada pelo es

pectro contínuo e fluorescência excitada pelas linhas características. Os sobre-índices * e S relacionam-se, respectivamente, com a amostra e o padrão, o qual geralmente é um elemento puro.

Se separarmos os mecanismos de geração de raios-X referentes à intensidade emitida, obtemos no caso da amostra:

$$Y^* = I' \cdot P \cdot i_b = \frac{\Omega}{4\pi} (I_p^* f_p^* + I_c^* f_c^* + \epsilon I_f^* f_f^*) P \cdot i_b \quad (27)$$

Onde:

I_p = probabilidade de produção de um fóton de raio-X por elétron incidente primário;

I_c = probabilidade de produção de um fóton de raio-X por fluorescência devido ao espectro contínuo;

I_f = probabilidade de produção de um fóton de raio-X por fluorescência devido as linhas características;

f_p , f_c e f_f = fatores de absorção ligados à probabilidade de que um fóton emitido (primário ou secundário) escape da absorção pela amostra e atinja o detector em seu ângulo de cobertura Ω .

Uma expressão análoga à equação (27) é obtida com sobre-índices S, e refere-se a emissão do padrão. Contudo, diferentes fatores de absorção são aplicados às radiações primária e fluorescentes, visto que as distribuições e profundidades de geração e portanto as probabilidades de absorção de fótons vão diferir em relação à amostra. Os parâmetros de detector, como Ω e P, são os mesmos para a amostra e padrão, assim como dentro dos limites de estabilidade, também será idêntica a intensidade de corrente (i_b). Se calcularmos a razão entre as intensidades de emissões da amostra e padrão, $K_S = Y^*/Y^S$, obtidas sob idênticas condições experimentais, os parâmetros acima se cancelam:

$$K_S = \frac{Y^*}{Y^S} = \frac{I'^*}{I'^S} = \frac{I_p^* f_p^* + I_c^* f_c^* + \Sigma I_f^* f_f^*}{I_p^S f_p^S + I_c^S f_c^S + \Sigma I_f^S f_f^S} \quad (28)$$

A intensidade característica primária emergente é quase sempre muito maior do que a soma de todas as contribuições fluorescentes emergentes. Como primeiro observado por Castaing, as intensidades primárias geradas são aproximadamente proporcionais às respectivas frações de massa dos elementos emissores ("Primeira aproximação de Castaing")⁽⁴³⁾:

$$\frac{I_p^*}{I_p^S} = \frac{C^*}{C^S} \quad (29)$$

Esta observação entretanto, não é suficiente para análises quantitativas, para as quais deve-se considerar correções para os efeitos de absorção, fluorescência e número atômico, podendo-se assim calcular a concentração do elemento emissor na amostra.

Se o padrão é um elemento puro, o termo $I_f^S f_f^S$ pode ser omitido da equação (28), desde que elementos puros não emitem intensidade significativa de fluorescência característica. Assumindo-se que a emissão fluorescente própria do espectro contínuo possa ser negligenciada para ambas amostra e padrão, a equação (28) reduz-se a:

$$K_S = \frac{I_p^* f_p^* + \Sigma I_f^* f_f^*}{I_p^S f_p^S} \quad (30)$$

O desvio da equação (30) em relação à equação inicial de Castaing é descrito por três fatores de correção à saber:

- F_Z^* , um fator de correção pelo efeito do número atômico, calculado como:

$$C^* = \frac{I_p^*}{I_p^S} \cdot F_Z^* \quad (31)$$

- F_A^* , um fator de correção pelo efeito de absorção, definido como o quociente entre os fatores de absorção pela amostra e padrão:

$$F_A^* = \frac{f_p^s}{f_p^*}$$

- F_F^* , um fator de correção pelo efeito de fluorescência das linhas características, calculado como:

$$F_F^* = \frac{1}{1 + \frac{\sum I f^* \cdot f_f^*}{I p^* f p^*}} = \frac{I p^* f p^*}{I p^* f p^* + \sum I f^* f_f^*} \quad (32)$$

Assumindo estes fatores multiplicativos, a equação (30) pode ser reagrupada e resultar na "Equação ZAF":

$$C^* = K_S \cdot F_Z^* F_A^* F_F^* \quad (33)$$

Deve-se observar que na equação (33) os fatores de correção são dependentes da composição e assim contém implicitamente a variável desconhecida C^* . Por esta razão, deve-se começar com uma estimativa grosseira da composição, a qual é usada num cálculo inicial destes parâmetros. A estimativa final da concentração é obtida por meio de procedimentos iterativos computacionais, através de sucessivas aproximações.

Mesmo para a aproximação simples da equação (30), o procedimento ZAF necessita um maior rigor matemático, pois o fator de correção por efeito de absorção não contém os termos que quantificam as contribuições por absorção de fluorescência.

Vários autores apresentaram trabalhos que relacionam equações simplificadas para cálculo dos fatores de correção para o número atômico^{44,45}, absorção^{46,47} e fluorescências devidas ao contínuo^{48,49} ou às linhas caracterís

cas^{50,51}. Introduzindo-se estes dados, juntamente com informações sobre a voltagem de aceleração dos elétrons, composição elementar da amostra, ângulo de saída dos raios-x produzidos, é possível, por meio de um computador, calcular-se a concentração real com relativa facilidade.

Existem mais de 40 programas desde 1963 até 1970, revistos por Beamann e Isasi⁽⁵²⁾ e muitos ainda estão em uso. Apesar das divergências em alguns detalhes, os procedimentos básicos dos programas para correção de dados de microsonda são os mesmos. O núcleo, ou programa principal, centraliza o procedimento iterativo descrito anteriormente. Outras seções do programa servem para entrada das informações (input), cálculos de funções, parâmetros e constantes que são geradas internamente (subrotinas) ou mesmo para apresentar os resultados ao analista (output).

II.6. TÉCNICAS DE ANÁLISES POR MEIO DE MICROSSONDA ELETRÔNICA

II.6.1. ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ATRAVÉS DE IMAGENS DE RAIOS-X

Além da imagem eletrônica de varredura, o bombardeamento da amostra com o feixe eletrônico gera raios-x que podem ser usados para formar uma imagem a medida que o feixe primário é defletido sobre a superfície da amostra.

A informação gerada com a excitação de cada ponto da superfície modula uma intensidade pontual na tela do tubo de raios catódicos, gerando assim uma imagem que será um mapeamento da distribuição do elemento na região analisada.

As desvantagens relacionadas à este método são a impossibilidade de detecção diferenciada de pequenas concentrações, bem como a incapacidade de se determinar elementos presentes em pequena quantidade na estrutura.

II.6.2. ANÁLISE EM UMA LINHA

Neste procedimento, a amostra pode ser movida mecanicamente ao longo de uma linha pré-fixada mantendo-se o

feixe eletrônico fixo.

O registro dos sinais é feito potenciometricamente, sendo desta forma possível a medida simultânea de vários elementos por linha, considerando-se o número máximo de espectrômetros disponíveis na microssonda.

De outra forma o feixe eletrônico pode ser defletido sobre uma linha pré-estabelecida na superfície da amostra, a qual nesta situação é mantida fixa.

Essas técnicas permitem o cálculo semi-quantitativo das concentrações dos elementos, analisando-se as larguras à meia altura dos picos presentes.

II.6.3. ANÁLISE PONTUAL

Essa técnica é especialmente empregada para análises quantitativas ou quando as intensidades de raios-X emitidas forem baixas, pois o feixe eletrônico primário é mantido estacionado sobre cada ponto pré-selecionado.

A intensidade do elemento i medido, I_i^* , está relacionada com sua concentração, e é obtida por:

$$I_i^* = I_{p_i}^* - I_{B_i}^* \quad (34), \text{ onde:}$$

$I_{p_i}^*$ = Intensidade da radiação de pico do elemento i ;

$I_{B_i}^*$ = Intensidade da radiação "back-ground" do elemento i .

O mesmo procedimento usa-se na medida da intensidade dos padrões, e de posse destes dados é calculada a relação entre intensidades I_i^*/I_i^S , utilizada no programa de correção ZAF.

III - Objetivos

Este trabalho é desenvolvido para determinar-se qualitativamente e quantitativamente gradientes de concentração de soluto presentes nas microestruturas das ligas nucleares U-Nb.

A faixa de concentração nominal escolhida, entre 3,0 a 6,5% peso Nb, será utilizada por ser a mais intensamente usada por outros autores no estudo da microsegregação em U-Nb.

O uso da microanálise pontual quantitativa feita com microsonda e correções computacionais, será avaliado e explorado como técnica de determinação da microsegregação em amostras brutas de fundição e homogeneizadas de ligas U-Nb.

Será verificada a validade do uso dos modelos teóricos e das equações que descrevem microsegregação para prever os gradientes de concentração de soluto e tempo para homogenizá-los às temperaturas de trabalho. Os dados obtidos experimentalmente serão comparados aos calculados, objetivando-se selecionar dentre os modelos aquele que mais se aproximará aos resultados práticos.

Através dos valores teóricos de concentração máxima e mínima de soluto serão estimados os tempos de tratamento para que as ligas atinjam homogeneização parcial e total. O estudo dos perfis de concentração de soluto ao longo de linhas de varredura objetiva comprovar a validade do modelo teórico de cinética de homogeneização, ou em contrapartida estabelecer bases para a discussão dos resultados divergentes.

IV - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1. PREPARAÇÃO DAS LIGAS U-Nb

As ligas foram preparadas em forno de laboratório a arco de eletrodo não consumível marca MRC (Materials

Research Corporation) série V-4. As cargas foram fundidas diretamente sobre a base de cobre refrigerada à água. Para melhorar a distribuição do elemento de liga na estrutura, as peças foram refundidas por três vezes sob uma pressão de 25mmHg de argônio, após vácuo inicial para retirada do ar. Devido às pequenas dimensões dos lingotes experimentais, as condições de resfriamento foram aproximadamente iguais em toda peça e não se observou diferenças significativas nas dimensões das dendritas ao longo da microestrutura fundida.

Na preparação das ligas utilizou-se urânio de pureza nuclear e nióbio de pureza comercial, cujas análises espectrográficas quantitativas estão reunidas na tabela VI. As cargas foram preparadas para composições médias de 6,0 e 3,5% peso em Nb. Porém, as composições nominais determinadas por espectrografia de emissão quantitativa e por varredura de áreas livres de inclusões em microsonda eletrônica indicaram valores de 6,1 e 3,6% peso Nb para as duas ligas. (Resultados médios de 5 diferentes regiões).

Tabela VI - Análises Espectrográficas dos Materiais de Partida.

Elemento	Conc. no U (ppm)	Conc. no Nb (ppm)
Al	173	40
C	-	70
Co	-	4
Cu	51	-
Fe	316	8

IV.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

As amostras a serem homogeneizadas foram encapsuladas em ampolas de quartzo sob vácuo de 10^{-5} mmHg.

Após o conveniente tratamento térmico em forno elétrico estabilizado, as ampolas eram resfriadas bruscamente em água e quebradas.

Utilizou-se um forno tubular Marshall de resis

tência de platina, medindo-se a temperatura através de um termopar de Pt - Pt 10% Rh instalado estrategicamente ao lado das ampolas contendo as amostras. Os tratamentos foram efetuados á temperaturas de 800 e 850°C por diferentes tempos entre 1 e 20 hs.

IV.3. EXAMES METALOGRAFICOS

Todas as amostras foram preparadas por meio da técnica de polimento mecânico. Os corpos de prova foram seccionados dos lingotes por meio de corte com disco de diamante refrigerado, e o embutimento foi feito a quente (~150°C) empregando-se baquelita. Em seguida, os corpos de prova embutidos foram desgastados superficialmente com lixas de diferentes granulometrias (até # 600), usando-se disco de baixa rotação. Seguiu-se polimento manual em politriz, com disco coberto com pano de algodão e abrasivo de diamante de 6 e 1 μ . O acabamento final foi efetuado com pano de nylon e alumina gama de 0,05 μ . de diâmetro.

A observação e documentação no microscópio ótico foi realizada em amostras polidas e oxidadas por 2 horas a 120°C em forno de mufla ao ar, porém a mesma oxidação ocorre naturalmente a temperatura ambiente num intervalo maior de tempo (dias).

IV.4. MICROANÁLISES

Para estas medidas foi utilizada uma microsonda da marca Microscan Cambridge série M-5.

Inicialmente as micro regiões escolhidas eram fotografadas através do microscópio ótico da microsonda. Posteriormente o feixe eletrônico era defletido automaticamente de modo a varrer toda a região de interesse, registrando-se através de fotografias as imagens eletrônica e de raios-x de Nb. O potencial de excitação estabelecido para estas imagens e posteriores análises foi de 20 KV.

Dentro da região explorada escolhiam-se uma ou

mais linhas de varredura e efetuavam-se análises de pontos localizados a distâncias de 3 a 10 μ m entre si. As amostras brutas de fundição e tratadas termicamente foram analisadas em 5 diferentes regiões, medindo-se as concentrações pontuais ao longo de linhas de varredura com cerca de 30 pontos cada.

A análise de cada ponto envolveu as contagens de radiação das linhas L_{α} de Nb ($\lambda = 5,724 \text{ \AA}$) e M_{α} de U ($\lambda = 3,171 \text{ \AA}$) durante 30 segundos, realizadas por meio de espectrômetro contendo cristal de PET. Efetuaram-se contagens em padrões metálicos de Nb e U sob mesmas condições experimentais em todas as análises, mantendo-se constantes parâmetros tais como: corrente de feixe eletrônico, comprimento de onda analisado, potencial de excitação, tempo de contagem e cristal de análise.

Através da utilização de um programa de correção ZAF⁽⁴¹⁾, compilado no Europäischen Institut für Transurane e aplicável a computador IBM-370/158, tornou-se possível a correção dos desvios das análises, com o conhecimento quantitativo da microsegregação estrutural.

V. RESULTADOS

V.1. LIGA U-6,18 PESO Nb

Na Figura 15 são apresentadas as micrografias óticas da liga bruta de fundição e tratadas termicamente por 1 e 4 horas à 850°C de maneira descrita no ítem IV.2. Observa-se de maneira geral, que a oxidação produz contraste em amostras com microsegregação, pois diferenças de concentração de Nb levam à cinéticas de oxidação diferentes. É bastante visível a diferença de tonalidades na liga bruta de fundição (fig. 15a), evidenciando perfeitamente a microsegregação existente. Uma avaliação do espaçamento interdendrítico médio nesta amostra resultou em medidas de cerca de 55 μ m.

Na amostra da liga tratada por 1 hora a 850°C (fig. 15b), a diferença de tonalidades existe, mas já com menos contraste que a bruta de fundição, enquanto que praticamente inexitem diferenças significativas de tonalidades na amostra tratada por 4 horas (fig. 15c).

Em todas estas micrografias observaram-se in

clusões não identificadas neste trabalho. Para verificar a presença de U e Nb nestas inclusões, efetuaram-se determinações semi-quantitativas de algumas regiões em que a linha de varredura interseptava estas partículas. A fig. 16 mostra os resultados obtidos em uma destas análises, apresentando a micrografia ótica da região (fig. 16a) e as imagens eletrônica e de raios-X de Nb, respectivamente figs. 16b e 16c. Os perfis semi-quantitativos de Nb obtidos das linhas de varredura horizontal e vertical são apresentadas na fig. 16d. Infelizmente, por se tratar de análise de uma superfície recém polida com baixo contraste entre as regiões segregadas, as imagens não mostram com muitos detalhes a microestrutura resultante.

Comparando-se as figuras 16b e 16c observa-se que algumas inclusões presentes na estrutura bruta de fundição apresentavam um baixo teor de Nb, pois foram desconsideradas na imagem de raios-X de Nb. Por outro lado, algumas partículas mostraram um alto teor de Nb, qualitativamente detectado por aglomerados de tonalidade branca na imagem de raios-X de Nb.

Na figura 17 pode-se visualizar a imagem eletrônica obtida na análise de uma das regiões brutas de fundição (figura 17a). O perfil semi-quantitativo de concentração de Nb ao longo da linha de varredura é apresentado na figura 17b. Pode-se melhor observar o padrão repetitivo da microsegregação da liga bruta de fundição quando os resultados são apresentados através de gráficos de composição versus distância, com as composições de Nb determinadas quantitativamente em cada ponto. Segundo este tratamento, são apresentados na figura 17c os valores de concentração de Nb corrigidos pelo método ZAF a partir dos dados semi-quantitativos referentes a figura 17b.

Sob mesmo enfoque, são apresentados nas figuras 18 e 19 resultados quantitativos típicos obtidos em linhas de varredura de regiões da amostra bruta de fundição e tratadas termicamente por 1,4 e 20 horas a 850°C.

A interpretação dos resultados de perfis de

concentração não é tão simples quando analisados individualmente, pois a variação da concentração em cada linha não é sempre periódica com máximos e mínimos. Isto se deve ao fato que algumas das linhas foram escolhidas aleatoriamente e que o comprimento das mesmas foi poucas vezes superior a do espaçamento interdendrítico. A figura 20 apresenta esquematicamente a representação de dendritas por curvas de isoconcentração e algumas possibilidades de traçados de linhas que forneceriam diferentes perfis de concentração.

Os valores experimentais referentes às concentrações máximas e mínimas de Nb, obtidos nas microanálises das estruturas brutas de fundição e homogeneizadas da liga U-6,1% peso Nb são apresentados na tabela VII.

Tabela VII - Valores Máximos e Mínimos de Nb e Microsegregação Residual (calculada pela equação 22), obtidos em tratamentos de 1,4 e 20 hs a 850°C sobre a Liga U-6,1% Peso Nb.

ANÁLISES	0h - Bruto de fundição	1h a 850°C	4hs a 850°C	20hs a 850°C
Teor máximo de Nb (% peso)	8,41	8,30	6,68	6,08
Teor mínimo de Nb (% peso)	2,71	4,71	5,32	5,65
Microsegregação residual	-	0,63	0,24	0,07

A comparação dos resultados da Tabela VII mostra uma diminuição de microsegregação para as amostras tratadas termicamente, especialmente para a liga tratada por 4 e 20 hs a 850°C.

V.2. Liga U-3,6% peso Nb

Na figura 21 são apresentadas micrografias óti

cas da estrutura bruta de fundição e de amostras submetidas aos tratamentos térmicos de 1 e 4 hs a 800°C.

Como observado anteriormente para a liga U-6,1% peso Nb, a oxidação produz contrastes bastante visíveis nas estruturas brutas de fundição da liga U-3,6% peso Nb, porém novamente a diferença de tonalidade reduz-se bastante nas amostras tratadas termicamente. Observaram-se inclusões distribuídas aleatoriamente pela microestrutura, entretanto em menor quantidade que na liga anterior. A medida do espaçamento interdendrítico médio indicou cerca de 60µm.

Os dados obtidos na análise pontual por microsonda eletrônica são indicados por gráficos de composição versus distância. As figuras 22, 23, 24 e 25 apresentam resultados para as amostras brutas de fundição e homogeneizadas por 1 e 4 hs a 800°C. Comparando-se os perfis de distribuição de concentração de Nb ao longo da estrutura, percebe-se uma diminuição de segregação para as amostras termicamente.

Na Tabela VIII são apresentados os valores experimentais obtidos nas microanálises das estruturas brutas de fundição e tratadas termicamente.

Tabela VIII - Valores máximos e mínimos de Nb e microsegregação residual (calculada pela equação 22) obtidos em tratamentos de 1 e 4 hs a 800°C sobre a liga U-3,6% peso Nb.

ANÁLISES	0h - Bruto de fundição	1h a 800°C	4hs a 800°C
Teor máximo de Nb (% peso)	6,50	5,61	4,80
Teor mínimo de Nb (% peso)	1,50	1,82	3,20
Microsegregação residual	-	0,76	0,32

Na figura 24, linha 04 não foi considerado o ponto a 30µm como sendo o valor máximo, pois foi a única composição anormal verificada na amostra 4 hs a 800°C.

VI. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os dados obtidos na análise pontual por microsonda eletrônica fornecem resultados bastante precisos sobre a microssegregação das ligas U-6,1% e U-3,6% peso Nb (figuras 16, 18, 19, 22, 23 e 24). O mesmo não acontece com as micrografias óticas de oxidação, que apresentam com bastante contraste a microssegregação inicial do estado bruto de fundição (figs. 15a e 21a). Porém, nas amostras homogeneizadas é com dificuldade que se detecta a microssegregação por diferença de tonalidades (figs. 15b, 15c, 21b e 21c).

Os perfís semi-quantitativos obtidos pelas linhas de varredura da amostra bruta de fundição também indicaram diferenças significativas do teor de Nb na microestrutura, com a apresentação de diversos picos de contagens máximas e mínimas de radiação (fig. 17a). Todavia, a velocidade de deslocamento da sonda provoca uma somatória de efeitos de pontos anteriores, dificultando avaliações mais precisas.

A presença de partículas ricas em Nb ou em U, ou mesmo com presença simultânea dos dois elementos, leva a crer que durante a fundição produziram-se apreciáveis quantidades de inclusões como óxidos e nitretos, visto que estas ligas foram preparadas em forno com atmosfera protetora de argônio, e não sob vácuo. Esta hipótese foi levantada pois observando-se a microestrutura das amostras tratadas por 20 hs a 850°C, não se percebeu nenhuma alteração estrutural das referidas partículas, permanecendo integralmente seus contornos iniciais. Além disso, se ocorresse a precipitação de fases secundárias durante o resfriamento da liga a partir do campo de fase γ indicado no diagrama de fases (figura 2), estas estruturas deveriam sofrer alterações morfológicas decorrentes da difusão de soluto durante o tratamento térmico.

Amostra tratada propositalmente por 400 hs a 1200°C (U-6,1% peso Nb), mostrou que mesmo sob esta condição não ocorria alteração de forma nem solubilização das inclusões, conforme mostrado na micrografia da estrutura homogeneizada (figura 26). Estas observações confirmam a presença de elementos não-metálicos na constituição das inclusões.

A maior frequência de aparecimento das inclusões na região central das dendritas ricas em Nb, leva a crer que estas partículas serviram de substrato inicial para nucleação dos primeiros cristais sólidos no banho líquido.

Tendo como base o diagrama de fases binário conforme apresentado na figura 2, especialmente a região de separação entre líquido e sólido, pode-se fazer uma análise dos resultados de microsegregação. A linha "liquidus" deste diagrama não está completamente definida (linha tracejada), mas na faixa de composição de interesse as linhas "liquidus" e "solidus" foram consideradas retas para possibilitar a análise seguinte. Uma avaliação do coeficiente de distribuição no equilíbrio, K, a partir do diagrama de fases fornece um valor próximo a 1,75 para as duas ligas estudadas.

De acordo com o diagrama de fases U-Nb (figura 2), a temperatura solidus para a liga U-6,1% peso Nb é 1235° e a temperatura liquidus é 1320°C. Consideremos um pequeno elemento de volume desta liga à temperatura logo abaixo da liquidus. Se um sólido nucleado aparece neste volume de líquido, ele terá a composição ao redor de 10,5% peso Nb para ser estável. Idêntico tratamento para liga U-3,6 peso Nb, cujas temperaturas liquidus e solidus são respectivamente 1235°C e 1175°C, fornece como concentração do primeiro sólido nucleado o valor de 6,5% peso Nb.

As equações de microsegregação apresentadas na revisão teórica fornecem a máxima concentração de Nb em peso como sendo igual a K.Co, ou seja a composição do sólido inicial formado é de 6,30% e 10,67% peso Nb, respectivamente para as ligas com concentrações nominais de 3,6% e 6,1% peso Nb. O valor de 6,30% peso Nb é bastante próximo da máxima concentração observada experimentalmente na amostra bruta de fundição da liga U-3,6% peso Nb e igual a 6,50% peso Nb. Por outro lado, para liga U-6,1% peso Nb a concentração máxima detectada experimentalmente e igual a 8,41% peso Nb, manteve-se abaixo do valor teórico (10,67% peso Nb). O que poderia justificar esta diferença seria o fato prático da liga com maior teor de soluto permanecer mais tempo a altas temperaturas du

rante solidificação, permitindo assim mais intensa difusão do soluto para regiões empobrecidas em Nb.

Podemos usar as equações teóricas para cálculo do valor mínimo do teor de Nb. Fazendo o tratamento segundo a equação (6) encontra-se valores de concentração mínima de Nb tendendo a zero, enquanto que a equação (3) fornece como valores mínimos as concentrações nominais das ligas (Co).

Os resultados experimentais encontrados nas microanálises das duas ligas e iguais a 1,50 e 2,71% peso Nb, respectivamente para U-3,6% peso Nb e U-6,1% peso Nb, são intermediários aos calculados pelas equações (6) e (3). Teoricamente a equação (15) demonstra como estes valores intermediários poderiam ser estimados, porém não dispomos do parâmetro α que envolve medidas de tempo local de solidificação. Se utilizarmos o dado experimental de 1,50% peso Nb (figura 22) como concentração mínima para U-3,6% peso Nb, podemos avaliar α por método iterativo chegando ao valor de $\alpha = 0,066$. Como se observa este parâmetro é intermediário entre 0 e 0,5 quando a equação (15) resultaria respectivamente nas equações (6) e (3).

Se tomarmos o valor calculado de α para a liga U-3,6% peso Nb e o utilizarmos para estimar a concentração mínima atingida pela microsegregação na liga U-6,1% peso Nb, chegaremos ao valor de 2,55% peso Nb, que é próximo ao dos dados experimentais e igual a 2,71% peso Nb. Esta aproximação entre os valores era esperada, visto que ambas as ligas foram fundidas no mesmo equipamento e sob condições experimentais semelhantes, o que levaria a valores do parâmetro α próximos entre si.

O valor estimado para α de 0,066 indica também que no processo de solidificação das ligas, o modelo teórico apresentado pela equação (6) seria o mais adequado na descrição das condições experimentais de solidificação relacionadas com o processo de fusão das ligas, implicando em apreciável difusão no estado sólido e/ou mistura total de soluto no líquido.

Avaliando-se os resultados experimentais de

concentrações máximas e mínimas de Nb nas estruturas brutas de fundição das ligas, não se pode constatar que uma variação cossenoidal (como na figura 12) se ajusta perfeitamente aos resultados dos perfis de concentração encontrados. No entanto, considerando esta condição matemática como sendo a mais próxima da realidade podemos executar uma análise dos resultados obtidos com base na teoria de homogeneização de microsegregação. Partindo-se desses dados podemos selecionar dois valores para o desvio ou amplitude δC em relação à concentração nominal de cada uma das ligas (equação 20). Segundo este tratamento, no caso da liga U-3,6% peso Nb, encontraríamos $\delta C_1 = 2,9$ e $\delta C_2 = 2,1$ como as amplitudes ou diferenças entre a concentração nominal e os teores máximo (6,50% peso Nb) e mínimo de Nb (1,50% peso), respectivamente. Utiliza-se neste caso o valor de espaçamento interdendrítico de $60\mu\text{m}$ e coeficiente de difusão de nióbio em U-3,6% peso Nb como sendo dado ⁽⁵³⁾ por $D = 1,38 \cdot 10^{-4} \exp(-30800/RT) \text{cm}^2/\text{s}$, que a 800°C é igual a $7,34 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$. O cálculo das concentrações máximas e mínimas e microsegregação residual pelas equações (20) e (22) fornece os valores da Tabela IX.

Tabela IX - Cálculo dos teores máximos e mínimos de Nb e microsegregação residual para tratamento de 1 e 4 hs a 800°C sobre a liga U-3,6% peso Nb. Espaçamento interdendrítico = $6,0 \cdot 10^{-3} \text{cm}$, $D = 7,34 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$, $\delta C_1 = 2,9$ e $\delta C_2 = 2,1$

	Ch= Bruta de Fundição		1h a 800°C		4hs a 800°C	
	δC_1	δC_2	δC_1	δC_2	δC_1	δC_2
Teor máximo de Nb (% peso)	6,50	5,70	5,77	5,17	4,51	4,26
Teor mínimo de Nb (% peso)	0,70	1,50	1,43	2,02	2,69	2,94
Microsegregação residual	-	-	0,75	0,75	0,31	0,31

Estendendo o mesmo tratamento descrito anteriormente à liga U-6,1% peso Nb, encontramos valores de amplitudes de $\delta C_1 = 2,31$ e $\delta C_2 = 3,39$, respectivamente obtidos através dos teores máximo (8,41% peso) e mínimo de Nb (2,71% peso) na estrutura bruta de fundição. Utiliza-se para espaçamento interdendrítico o valor medido experimentalmente de $55\mu\text{m}$ e o coeficiente de difusão de Nb em U-6,1% peso Nb como sendo dado⁽⁵³⁾ por $D = 1,38 \cdot 10^{-4} \exp(-32600/RT) \text{cm}^2/\text{s}$, que a 850°C é igual a $6,34 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$. A Tabela X apresenta os valores teóricos obtidos segundo as equações (20) e (22).

Tabela X - Cálculo dos teores máximos e mínimos de Nb e microsegregação residual para tratamentos de 1,4 e 20 hs a 850°C sobre a liga U-6,1% peso Nb. Espaçamento interdendrítico de $5,5 \cdot 10^{-3} \text{cm}$, $D = 6,34 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$, $\delta C_1 = 2,31$ e $\delta C_2 = 3,39\%$ peso Nb.

	0h- Bruto de Fundição		1h a 850°C		4hs a 850°C		20hs a 850°C	
	δC_1	δC_2	δC_1	δC_2	δC_1	δC_2	δC_1	δC_2
Teor máximo de Nb (% peso)	8,41	9,49	7,80	8,60	6,78	7,10	6,11	6,11
Teor mínimo de Nb (% peso)	3,79	2,71	4,40	3,60	5,41	5,10	6,09	6,09
Microsegregação residual	-	-	0,73	0,73	0,29	0,29	0,004	0,004

Da comparação dos valores das Tabelas VII e X, respectivamente os resultados experimentais e teóricos para liga U-6,1% peso Nb, nota-se uma boa aproximação entre os valores de microsegregação residual e os teores máximos e mínimos de Nb. O tratamento por 4 hs a 850°C sobre a estrutura bruta de fundição da liga U-6,1% peso Nb foi suficiente para obter-se uma estrutura homogeneizada com índice de microse

gregação residual de 0,24.

Se calcularmos o tempo de relaxação da liga U-6,1% peso Nb, ou seja o tempo necessário para que o gradiente de concentração da microsegregação inicial seja reduzido em 64% de seu valor (fator $1/2,71 \approx 0,36$), obtemos o tempo de 3,37 hs usando a equação (21). Esta estimativa está em concordância com os dados experimentais, pois durante 4 hs de tratamento a 850°C a microsegregação inicial reduziu-se por um coeficiente de 0,24, inferior ao obtido no tempo de relaxação e igual a 0,36. Idêntica análise para liga U-3,6% peso Nb, resultou em tempo de relaxação de 3,44 hs.

Em função de espaçamentos interdendríticos bastante próximos (60 e 55 μm), é de se esperar que os tempos de relaxação das ligas fossem semelhantes, pois nas temperaturas de trabalho os coeficientes de difusão calculados segundo a bibliografia ⁽⁵³⁾ foram iguais a $6,34 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ para U-6,1% peso Nb a 850°C, e $7,34 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ para u-3,6% peso Nb a 800°C, que são valores bastante próximos.

De outra forma, se utilizarmos a equação (20) para estimar os coeficientes de difusão das ligas partindo-se dos valores de concentração máxima após 4 hs de homogeneização, obtemos para U-6,1% peso Nb o valor de $7,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ e para U-3,6% peso o resultado será $5,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Numa tentativa de se estimar os valores dos fatores de frequência, D_0 , apresentados na bibliografia ⁽⁵³⁾ como sendo iguais a $1,38 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para as duas ligas, podemos chegar aos resultados apresentados no quadro abaixo usando os coeficientes de difusão obtidos experimentalmente e a equação de cálculo expressa como:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_0/RT) \quad (35), \text{ onde:}$$

- E_0 = Energia de ativação (cal);
 R = Constante universal = 1,987 cal/K;
 T = Temperatura (K).

Quadro I - Dados utilizados nos cálculos dos fatores de frequência em U-Nb (D_0).

ÍTEM	LIGAS	
	U-3,6% peso Nb	U-6,1% peso Nb
E_0 (cal) ⁵³	30800	32600
D (cm ² /s)	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$7,3 \cdot 10^{-11}$
TEMPERATURA (K)	1073	1173
D_0 (cm ² /s)	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$

Como pode se observar pelos valores calculados o dado levantado por Peterson e Ogilvie⁵³, e aproximadamente igual a $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ cm²/s para as duas ligas, é intermediário aos obtidos a partir dos resultados experimentais do coeficiente de difusão para as duas ligas. A pequena discrepância entre os resultados de D_0 para U-3,6% peso Nb e U-6,1% peso Nb poderia ser justificada em função de erros experimentais na avaliação da concentração máxima de soluto ao longo das linhas de varredura.

Conforme mostrado nas análises dos resultados, por terem coeficientes de difusão bastante próximos nas temperaturas de trabalho, respectivamente 800°C para U-3,6% peso Nb e 850°C para U-6,1% peso Nb, as ligas apresentaram comportamentos semelhantes durante os tratamentos térmicos de 1 e 4 hs. A liga U-6,1% peso Nb foi totalmente homogeneizada a 20 hs de tratamento a 850°C, e neste tempo também deverá estar totalmente homogeneizada a liga U-3,6% peso Nb a 800°C.

Os resultados apresentados neste trabalho são aparentemente diferentes dos apresentados anteriormente. Nesses trabalhos foram utilizados tratamentos de homogeneização

a temperaturas acima de 1000°C . Os resultados obtidos no presente trabalho não estão em desacordo com os obtidos anteriormente, sendo as principais causas para as diferenças a metodologia de análise e o espaçamento interdendrítico nos lingotes, que eram cerca de 300 e $120\mu\text{m}$ para os trabalhos anteriores e $60\mu\text{m}$ para este trabalho.

C O N C L U S Õ E S

1. A técnica de análise pontual com microsonda eletrônica, como realizada no presente trabalho, fornece quantitativamente a microsegregação e homogeneização das ligas U-Nb.

2. As ligas U-6,1% peso Nb e U-3,6% peso Nb fundidas em forno de laboratório com eletrodo não consumível apresentaram valores máximos e mínimos de microsegregação interdendrítica iguais a:

LIGAS	Máximo (% peso)	Mínimo (% peso)
U - 6,1% peso Nb	8,41	2,71
U - 3,6% peso Nb	6,50	1,50

3. A equação de Scheil é a que melhor descreve a microsegregação interdendrítica nas condições experimentais deste trabalho e pode ser utilizada satisfatoriamente para prever e avaliar a microsegregação nas ligas U-3,6% peso Nb e U-6,1% peso Nb.

4. Para liga U-3,6% peso Nb os índices de microsegregação residual encontrados foram de 0,76 para 1 hora e 0,32 para 4 horas de tratamento térmico a 800°C.

5. Para liga U-6,1% peso Nb os índices de microsegregação residual encontrados experimentalmente foram de 0,63 para 1 hora a 850°C, 0,24 e 0,07 respectivamente para 4 e 20 horas a 850°C.

6. O modelo de perfil cossenoidal de microsegregação pode ser utilizado satisfatoriamente para os cálculos de tempos de homogeneização de microsegregação das ligas U-Nb.

7. Uma boa homogeneização das ligas estudadas é obtida após 4 horas de tratamento nas temperaturas empregadas, sendo esse valor próximo ao tempo de relaxação para as ligas (3,4 horas).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 RYLE, B.C.; CUTHBERT, F.L.; HUNTINGTON, C.W.; MANSER, W.C.; WUNDER, G.W.; EICKENBERRY, H.M.; PETTY, W.G.; KING, R.E.; McCULLOUGH, H.M.; HUNTOON, R.T.; LLOYD, L.T.; MONTENYOHL, V.I.; BUSH, S.H. Uranium In: TIPTON JR., C.R., ed. Reactor handbook, Vol. 1: Materials. 2.ed. New York, Interscience, 1960. cap.8; p.90-146.
- 2 BLUMENTHAL, B. The transformation temperatures of high-purity uranium. J. Nucl. Mater., 2(1):23-30, (1960).
- 3 CHUBB, W. A method of measuring the contribution of crystal structure to the hardness of metals. Columbus, OH, Battelle Memorial Institute, 1954. (BMI-X-112)
- 4 AMBROZIO Fº., F. & MOURA NETO, C. Estudo preliminar de ligas de urânio. São Jose dos Campos, Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Estudos Avançados, out. 1982. (CTA-IEAv-NT-012/82)
- 5 POLSON, C.E. & BLASCH, E.B. Non military applications of uranium. Cincinnati, National Lead Co. of Ohio, 1981. (NLCO-1170 Spec,)
- 6 ROUSSOTTE, G. Contribution a l'etude d'un alliage industriel d'uranium-niobium a 6% en poids de niobium. Is-sur-Tille, CEA Centre d'Etudes de Valduc, Fév. 1981. (CEA-R-5070).
- 7 WEBSTER, R.T., comp. Zirconium (Zr). In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Vol.2: Properties and selection: Nonferrous alloys and pure metals. 9.ed. Metals Park, OH, 1979. p.830.
- 8 PFEIL, P.C.L.; BROWNE, J.D.; WILLIAMSON, G.K. Equilibrium structures in uranium-rich niobium alloys. J. Inst. Met., 87:204-15, 1959.
- 9 DWIGHT, A.E. & MUELLER, M.H. Constitution of the uranium-rich U-Nb and U-Nb-Zr systems. Argone, IL, Argone National Laboratory, Oct. 1957. (ANL-5581).

- 10 ROGERS, B.A.; ATKINS, D.F.; MANTHOS, F.J.; KIRKPATRICK, M.E.
Uranium alloy diagram. Trans. Metall. Soc. AIME, 212:387, 1958.
- 11 D'AMATO, C.; SARACENO, F.S.; WILSON, T.B. Phase transformations and equilibrium structures in uranium-rich niobium alloys.
J. Nucl. Mater., 12(3):291-304, 1964.
- 12 IVANOV, O.S. & TEREKHOV, G.I. Phase diagram and structure of uranium-niobium alloys. In: STRUCTURE of alloys of some systems with uranium and thorium. Moscow, Gosatomizdat, 1961. p.20-34.
- 13 TEREKHOV, G.I. Features of the structure of the U-Nb phase diagram. Moscow, Oct. 1979. (Separata)
- 14 ANAGNOSTIDIS, M.; COLOMBIÉ, M.; MONTI, H. Phases metastables dans les alliages uranium-niobium. J. Nucl. Mater., 11:67-76, 1964.
- 15 TANGRI, K. & CHAUDHURI, D.K. Metastable phases in uranium alloys with high solute solubility in the bcc gamma phase. Part I: The system U-Nb. J. Nucl. Mater., 15(4):278-87, 1965.
- 16 JACKSON, R.J. Reversible martensitic transformations between transition phases of uranium-base niobium alloys. Golden, CO, Dow Chemical, Rocky Flats Division, Dec. 1970. (RFP-1535).
- 17 CAMPOS Fº, M.P. de; CARDOSO, R.J. de C.; PIRES, O.S. Segregação de soluto na solidificação de lingotes. Metalurgia(São Paulo), 28:875-82, 1972.
- 18 REED-HILL, R.E. Princípios de metalurgia física. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982. p.493-511.
- 19 AMBROZIO Fº, F. Solidificação: aspectos relacionados à segregação In: SOLIDIFICAÇÃO de aços: seminário sobre..., realizado em São Paulo, 11-12 mar., 1985. (Separata)

- 20 FLEMINGS, M.C. Application of solidification theory to large castings and ingots. In: IRON AND STEEL INSTITUTE. Solidification of metals: proceedings of the conference on..., held in Brighton, Dec. 4-7, 1967. London, 1968. p.277-88.
- 21 FLEMINGS, M.C. Solidification processing. New York, McGraw-Hill, 1974. p.141-6.
- 22 KURZ, W. & FISHER, D.J. Fundamentals of solidification. Aedermannsdorf, Trans. Tech., 1984. p.121-34.
- 23 PFANN, W.G. Principles of some melting. Trans. Metall. Soc. AIME, 194:747-53, 1952.
- 24 HELLAWELL, A. Some quantitative aspects of coring. In: IRON AND STEEL INSTITUTE. Solidification of metals: proceedings of the conference on..., held in Brighton, Dec. 4-7, 1967. London, 1968. p.83-6. (ISI publication, 110).
- 25 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, 1953.
- 26 SMITH, V.G.; TILLER, W.A.; RUTTER, J.W. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. Can. J. Phys., 33:723-45, 1955.
- 27 BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I e II. J. Chem. Phys., 21:1987-96, 1953.
- 28 BRODY, H.D. & FLEMINGS, M.C. Solute redistribution in dendritic solidification. Trans. Metall. Soc. AIME, 236:615-24, 1966.
- 29 GERGER, G.H. & POIRIER, D.R. Transport phenomena in metallurgy. London, Addison Wesley, 1977. p.497-513.
- 30 JACKSON, R.J. Metallographic study of segregation in uranium-base niobium alloy. Metallography, 6:347-59, 1973.

- 31 DICKERSON, R.F.; FOSTER, E.L.; CHUBB, W. Segregation in arc-melted uranium-niobium alloys. Columbus, OH, Battelle Memorial Institute, Aug. 1957. (BMI-1218).
- 32 DICKERSON, R.F.; FOSTER, E.L.; DANIEL, N.E.; DIPESA, J.S. Preparation of uranium-10 w/o niobium alloy by various melting techniques. Columbus, OH, Battelle Memorial Institute, 1956. (BMI-1142).
- 33 CADDEN, J.L.; JESSEN JR., N.C.; LEWIS JR., P.S. Melting and casting of uranium alloys. In: BURKE, J.J.; COLLING, D.A.; GORUM, A.E.; GREENSPAN, J., eds. Physical metallurgy of uranium alloys: proceedings of the third Army materials technology conference, Feb. 1974. Columbus, OH, Metals and Ceramics Information Center, 1976. p.3-81
- 34 JACKSON, R.J. & KANGAS, C.V. Homogenization of uranium-base niobium alloys. Golden, Co, Dow Chemical, Rocky Flats Division, Oct. 1970. (RFP-1582).
- 35 SNYDER JR., W.B. Homogenization of arc-melted uranium-6 weight percent niobium alloy ingots. Oak Ridge, TN, Union Carbide, Jan. 1978. (Y-2102).
- 36 ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2,418,029. HILLER, J. Mar. 25, 1947 apud WITTRY, D.B. X-ray microanalysis by means of electron probes. In: KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J. eds. Treatise on analytical chemistry. Part I: theory and practice. New York, Interscience, 1964. v.5, p.3173-232.
- 37 CASTAING, R. Application des sondes electroniques a une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Paris, 1951. (Thesis, Univ. Paris). (pub. n.55)
- 38 WITTRY, D.B. X-ray microanalysis by means of electron probes In: KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J., eds. Treatise on analytical chemistry. Part I: Theory and practice. New York, Interscience, 1964. v.5, p.3173-232.

- 39 HEINRICH, K. Electron beam x-ray microanalysis. New York, Van Nostrand Reinhold, 1981 cap.1, 2 e 3.
- 40 SMALLMAN, R.E. & ASHBEE, K.H. Modern metallography. 2.ed. Oxford, Pergamon, 1969. p.110-6
- 41 NOGUEIRA, R.A. Determinação de heterogeneidades em UO_2-ThO_2 por meio de microsonda eletrônica. São Paulo, 1984. (Dissertação de mestrado, IPEN-CNEN/SP)
- 42 BIRKS, L.S. X-ray spectrochemical analysis. New York, Interscience, 1954. p.54
- 43 CASTAING, R. & DESCAMPS, J. On the physical principles underlying point analysis by x-ray spectrography. J. Phys. Radium, 16:304-10, 1955.
- 44 BETHE, H.A. Zur theorie des Durchgangs schneller Korpukularstrahlen durch Materie. Ann. Phys. (Leipzig), 5:325-30, 1930.
- 45 DUMCUMB, P.; SHIELDS-MASON, P.K.; CASA, C. da. Accuracy of atomic number and absorption corrections in electron probe microanalysis. In: MÖLLENSTEDT, G. & GAUKLER, K., eds. X-ray optics and microanalysis: 5th international congress on... Berlin, Springer-Verlag, 1969. p.146.
- 46 LOVE, G.; COX, M.G.C.; SCOTT, V.D. Assessment of bishop's absorption correction model in electron probe microanalysis. J. Phys., D(London). Appl. Phys., 9:7-13, 1976.
- 47 WORTHINGTON, C.R. & TOMLIN, S.G. The intensity of emission of characteristic x-radiation. Proc. Phys. Soc., 69A:401-12, 1956.
- 48 HENOC, J. Application du programme COR a la microanalyse par sonde el_ctronique. Bagnaux, Centre National D'Etudes de Telecommunications, 1970. (Document PEC nº 61).
- 49 SPRINGER, G. The correction for continuous fluorescence; . Electron probe microanalysis. Neues Jahrb. Mineral., abh., 106:241-52, 1967.
===

- 50 REED, S.J.B. Characteristic fluorescence correction in electron-probe microanalysis. Br. J. Appl. Phys., 16:913-9, 1965.
- 51 HEINRICH, K.F. & YAKOWITZ, H. Quantitative electron probe microanalysis. Washington, D.C., US National Bureau of Standards, 1968. (Special Publication, 298).
- 52 BEAMAN, D.R. & ISASI, J.A. A critical examination of computer programs used in quantitative electron microprobe analysis. Anal. chem., 42: 1540-68, 1970.
- 53 PETERSON, N.L. & OGILVIE, R.E. Diffusion in the uranium-niobium (columbium) system. Trans, Metall. Soc. AIME, 227:1083-7, 1963.

DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO URÂNIO - NIÓBIO

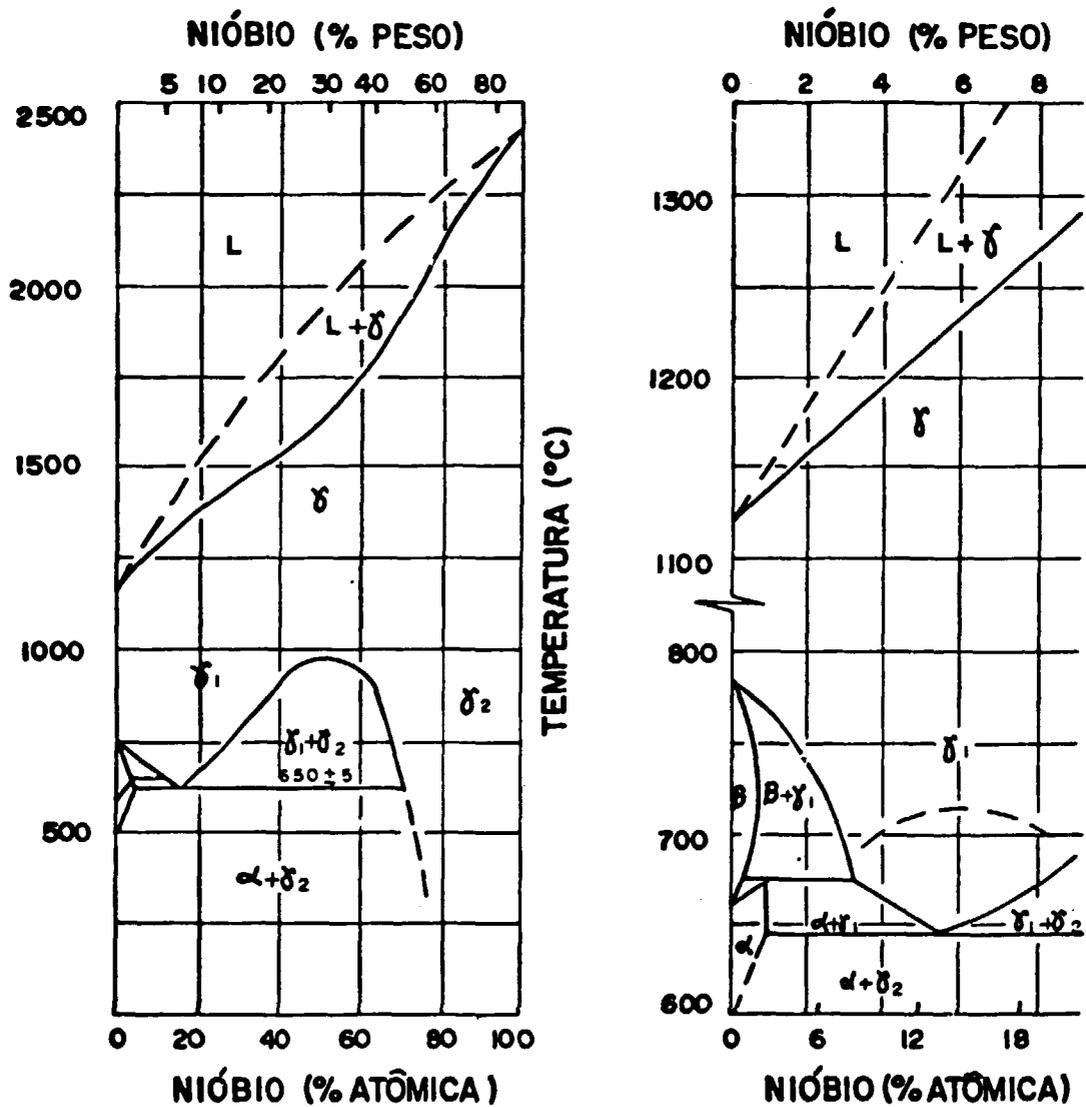


FIGURA 2 - DIAGRAMA DE EQUILIBRIO U - Nb.

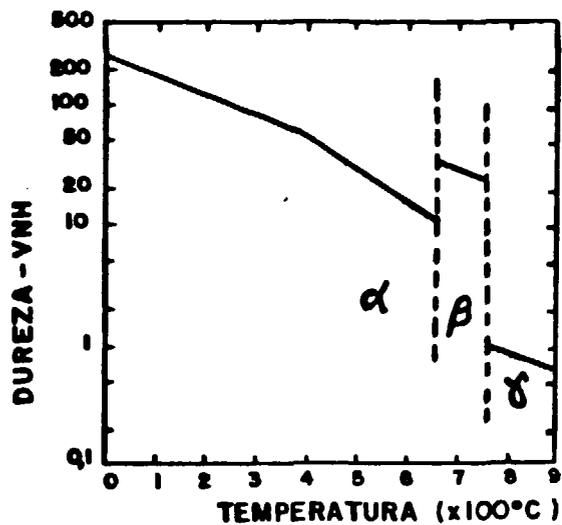


Figura-1 - Variação da dureza Vickers do urânio metálico em função da temperatura.

Diagrama U-Nb segundo Rogers.

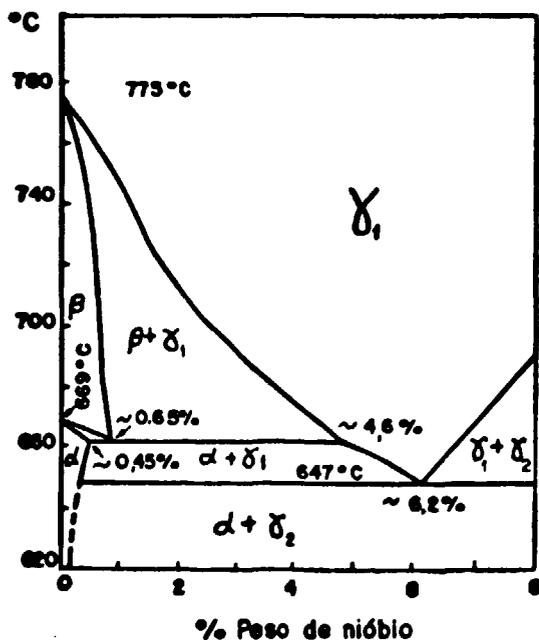


Diagrama U-Nb segundo Pfeil.

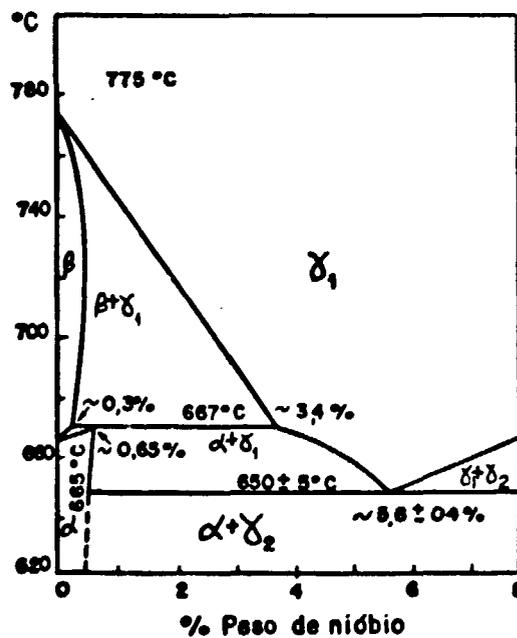


Figura-3 - Diagramas de equilíbrio Urânio - Nióbio

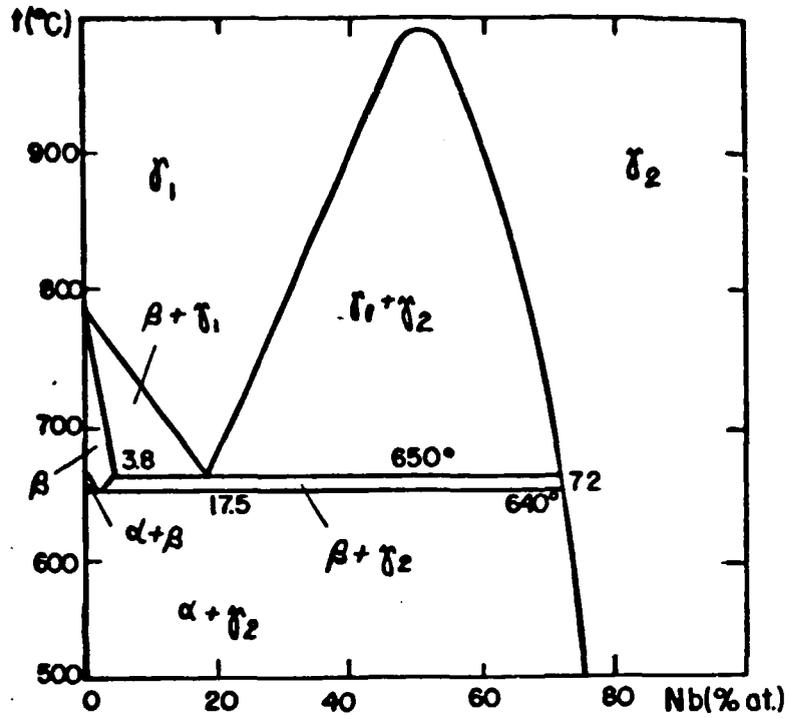


Figura-4 Variante do diagrama U-Nb segundo Ivanov e Terekhov.

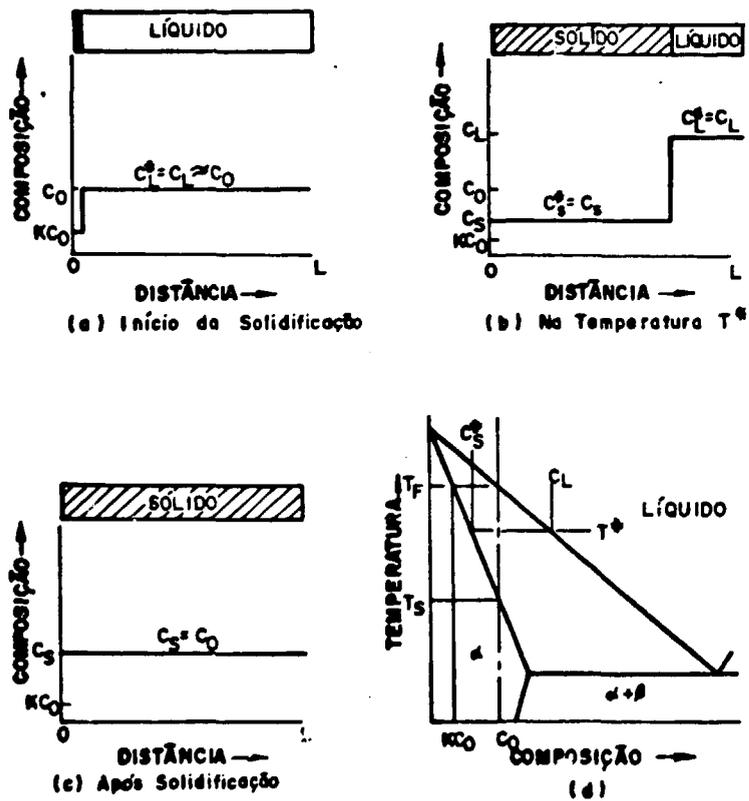


Figura-5 Redistribuição de soluto na solidificação em equilíbrio de uma liga de composição c_0 (a) No início da solidificação; (b) Na temperatura T^0 ; (c) após solidificação; (d) diagrama de fases.

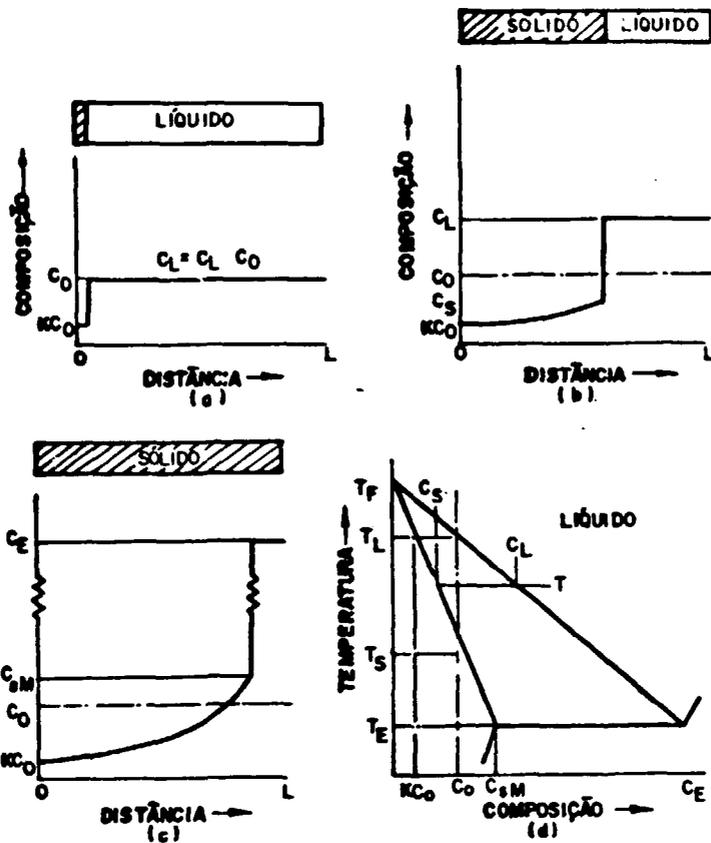


Figura-6 Redistribuição de soluto na solidificação com nenhuma difusão no sólido e completa difusão no líquido. (a) No início da solidificação; (b) na temperatura T^* ; (c) após solidificação; (d) diagrama de fases.

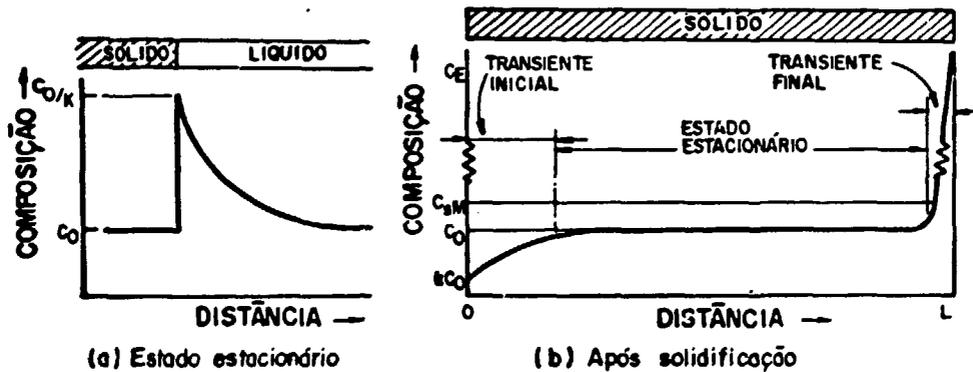
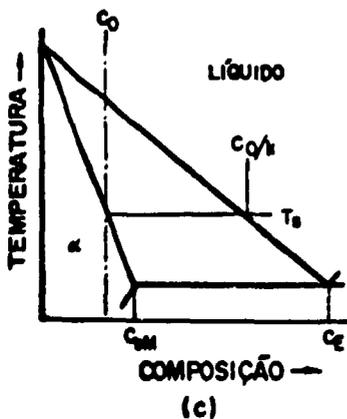


Figura-7 Redistribuição de soluto na solidificação com limitada difusão no líquido e sem convecção (a) Perfil de composição durante solidificação no estado estacionário; (b) Perfil de composição após solidificação; (c) Diagrama de fase.



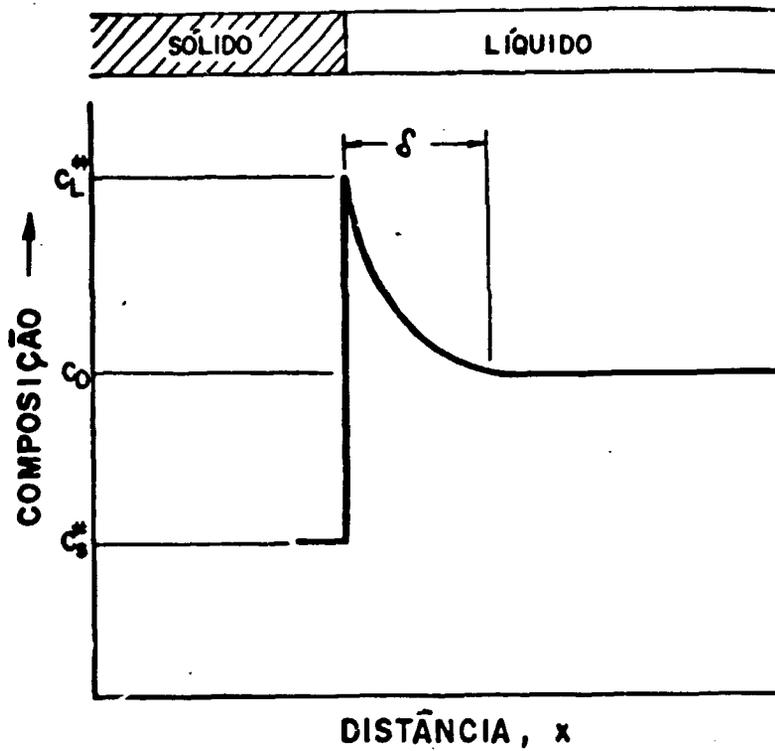


Figura-8 Perfil de soluto no líquido para solidificação com convecção.

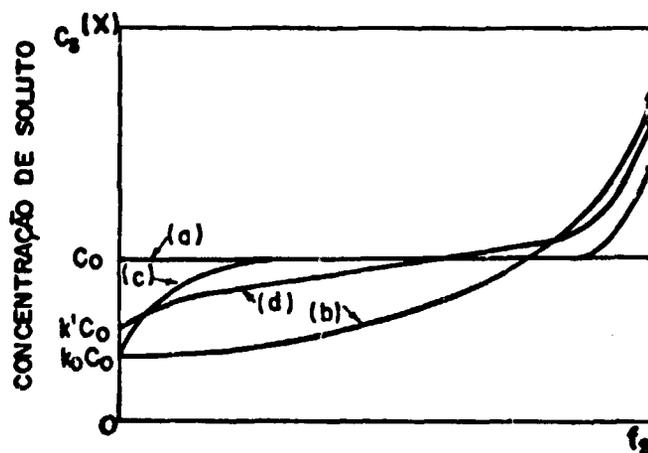


Figura-9 Distribuição da concentração de soluto (Perfil de microsegregação) após a solidificação do elemento dendrítico, para quatro diferentes condições de mistura no líquido:

- Difusão completa no sólido e no líquido (em equilíbrio).
- Mistura completa no líquido.
- Mistura somente por difusão.
- Mistura parcial no líquido.

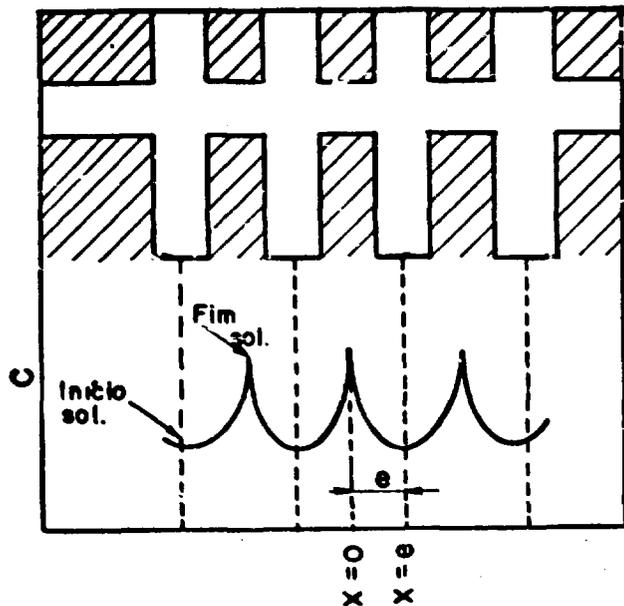


Figura-10 Padrão repetitivo de microsegregação ($K < 1$)

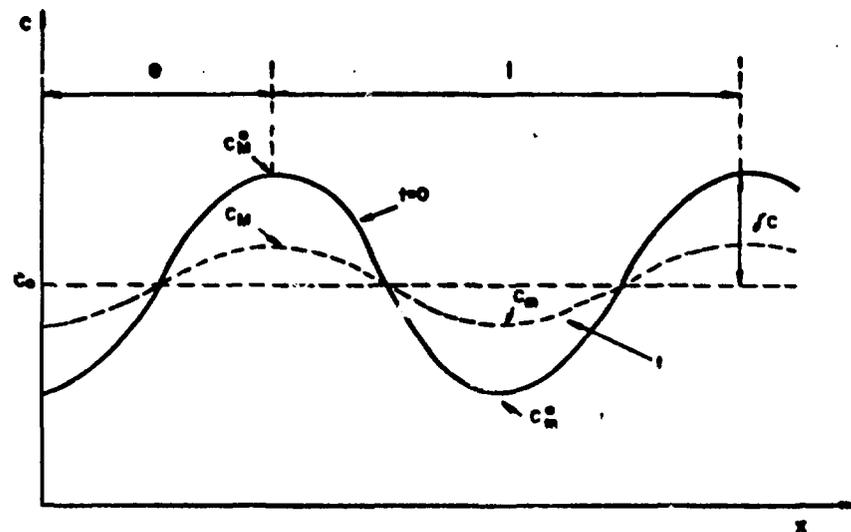


FIGURA 12 PERFIL DE MICROSEGREGAÇÃO COSENODAL PARA TEMPOS IGUAIS A ZERO E 1.

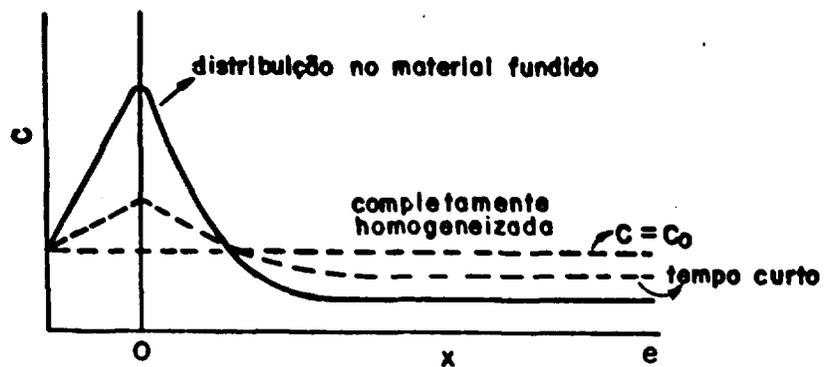


Figura-11 Perfil mostrando distribuição de soluto antes e durante homogeneização

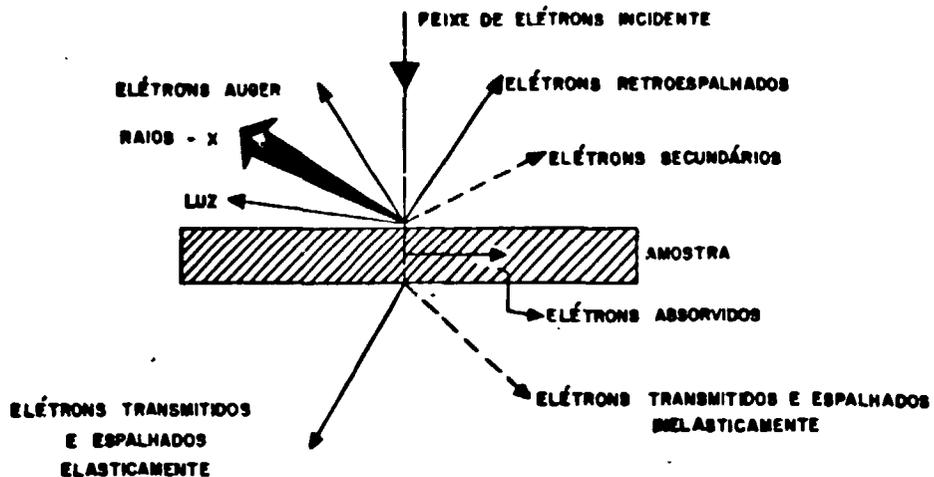
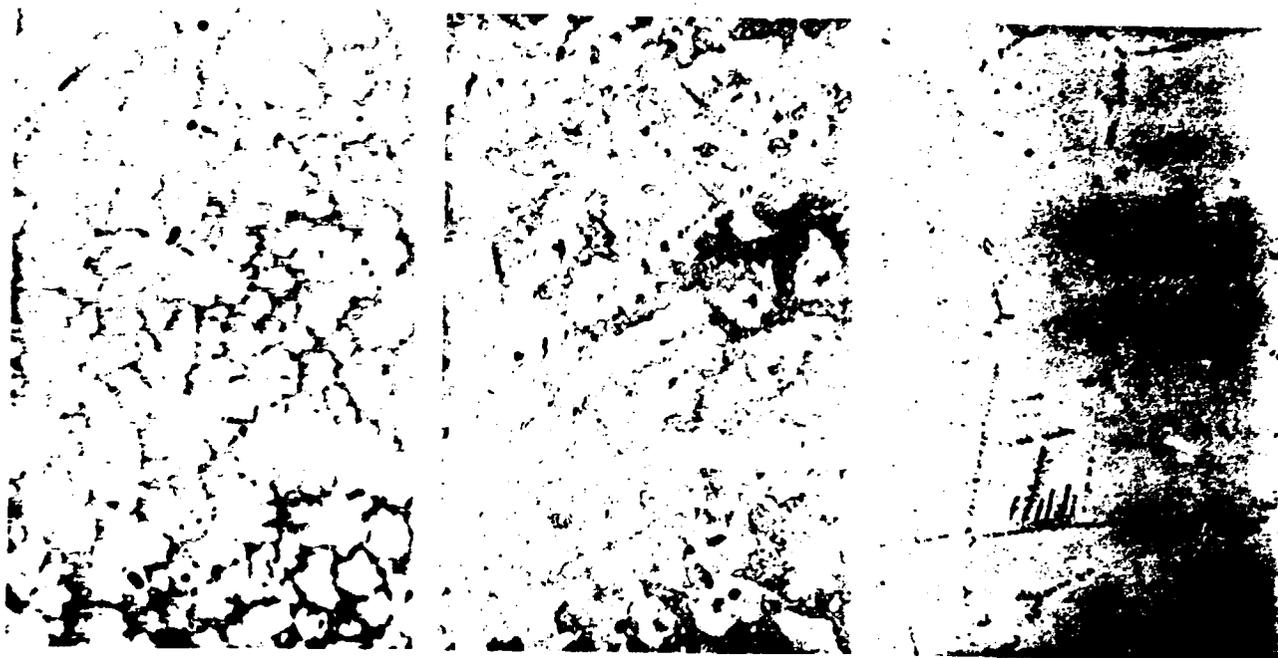


FIGURA 13 PROCESSOS DE INTERAÇÃO POSSÍVEIS DURANTE A INCIDÊNCIA DE UM FEIXE DE ELÉTRONS EM UMA AMOSTRA SÓLIDA.



a)

b)

c)

Figura 15 - Micrografias óticas de amostras polidas e oxidadas da liga U-6,1% peso Nb. Aumento 200X.

a) Bruta de fundição

b) Tratamento térmico por 1 hora a 850°C

c) Tratamento térmico por 4 horas a 850°C.

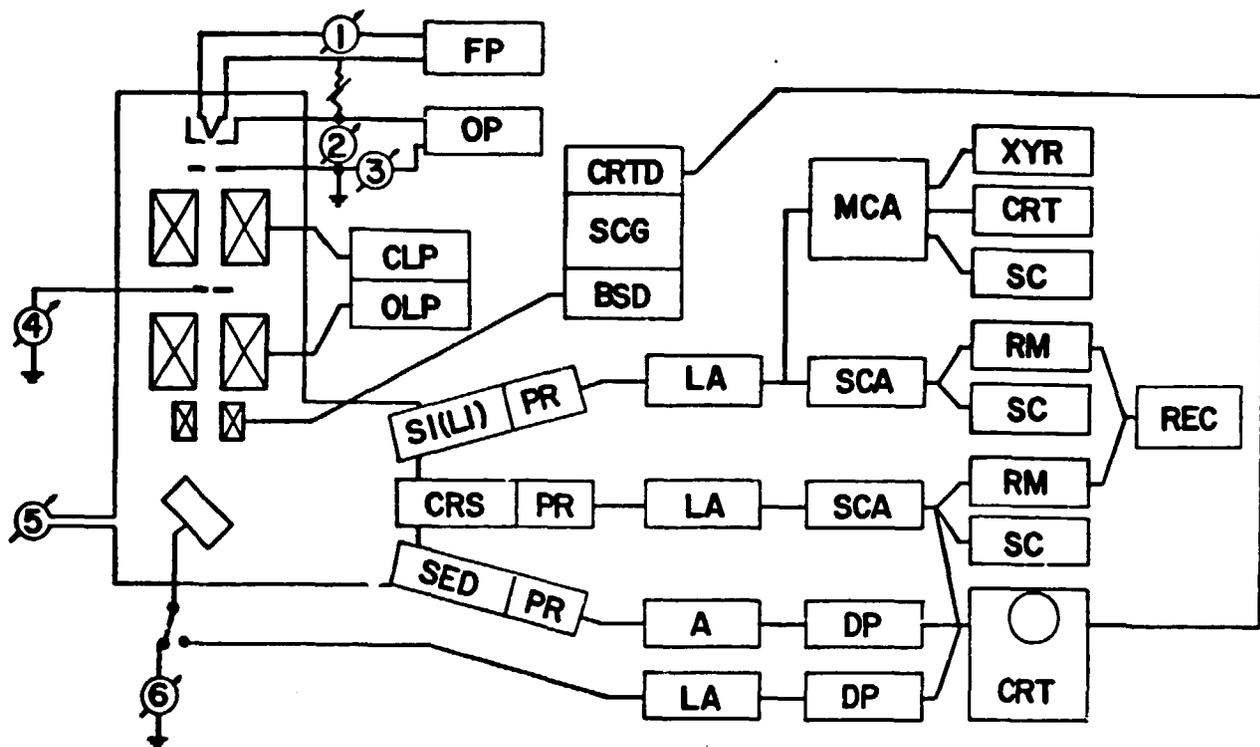
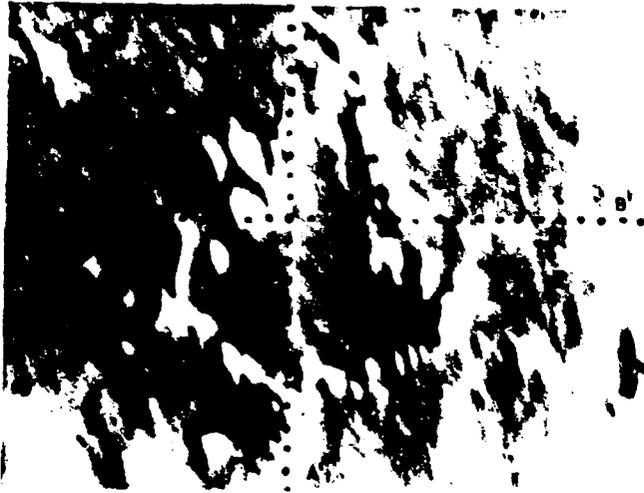


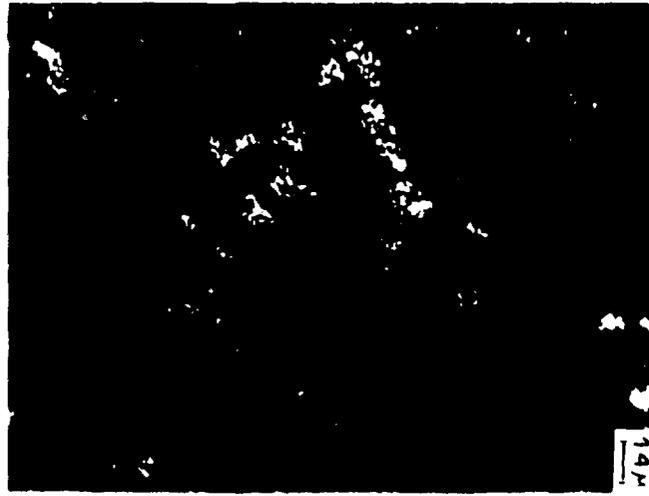
FIGURA 14 - ESQUEMA DE UMA MICROSSONDA ELETRÔNICA E CIRCUITO ASSOCIADO: 1, CORRENTE DE FILAMENTOS; 2, POTENCIAL DE OPERAÇÃO; 3, CORRENTE DO CANHÃO; 4, CORRENTE DO MONITOR DE TELA; 5, VÁCUO; 6, CORRENTE DA AMOSTRA.

A - AMPLIFICADOR
 BSD - DEFLTOR DO FEIXE ELETRÔNICO
 CLP - FONTE DE ALIMENTAÇÃO
 CRS - ESPECTRÔMETRO
 CRT - TUBOS DE RAIOS CATÓDICOS
 CRTD - DEFLTOR DOS RAIOS CATÓDICOS
 DP - PROCESSADOR DE DADOS
 FP - FONTE PARA ALIMENTAÇÃO DO FILAMENTO
 LA - AMPLIFICADOR LINEAR
 MCA - ANALISADOR MULTICANAL
 OLP - FONTE DE ALIMENTAÇÃO

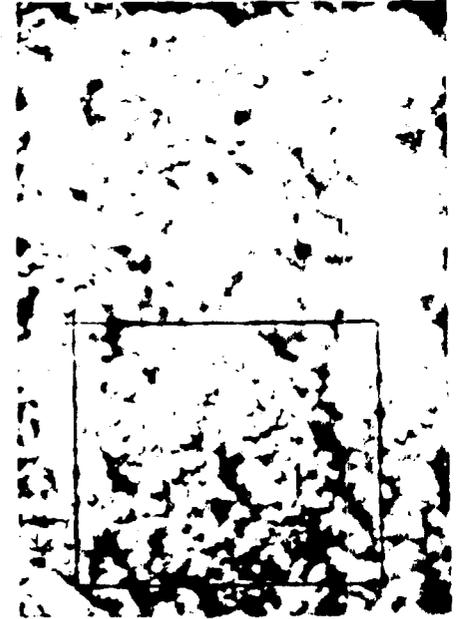
OP - POTENCIAL DE OPERAÇÃO
 PR - PRÉ-AMPLIFICADORES
 REC - REGISTRADOR
 RM - MEDDORES
 SC - ESCALAS DE LEITURA
 SCA - ANALISADOR DE CANAL SIMPLES
 SCG - GERADOR DO DEFLTOR
 SED - DETECTOR DE ELETRONS SECUNDÁRIOS
 SLD - DETECTOR DE SILÍCIO DIFUNDO COM LÍTO
 XYR - MEMORIZADOR X-Y



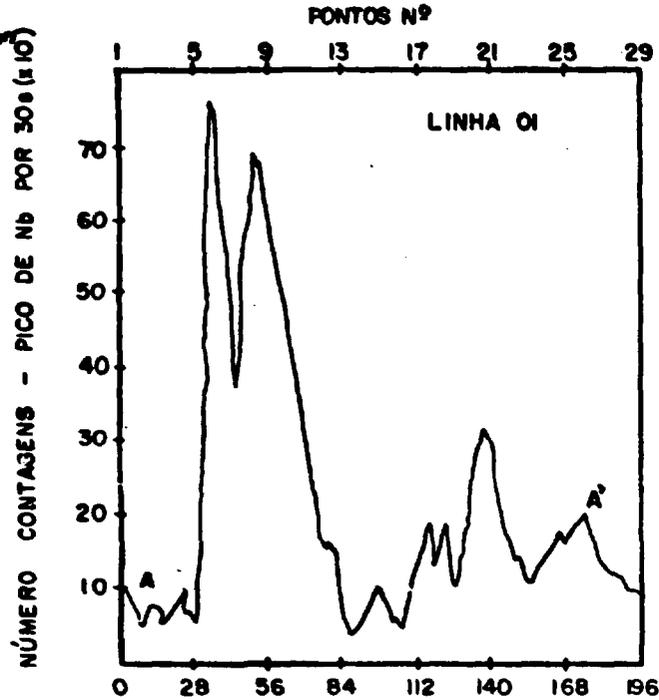
b)



c)



a)



d)

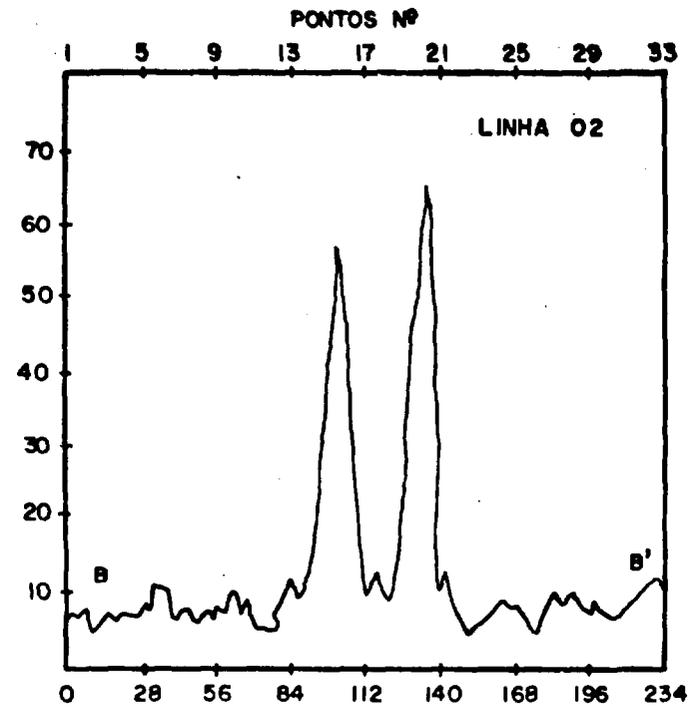


FIGURA 11 - IMAGENS E PERFIS DE REGIÃO BRUTA DE FUNDIÇÃO CONTENDO INCLUSÕES (U-6,1% PESO Nb).

- c) MICROGRAFIA ÓTICA 90 X.
- b) IMAGEM ELETRÔNICA 430X.
- c) IMAGEM DE RAIOS-X DE Nb. 430X.
- d) PERFIS SEMI-QUANTITATIVOS DE N

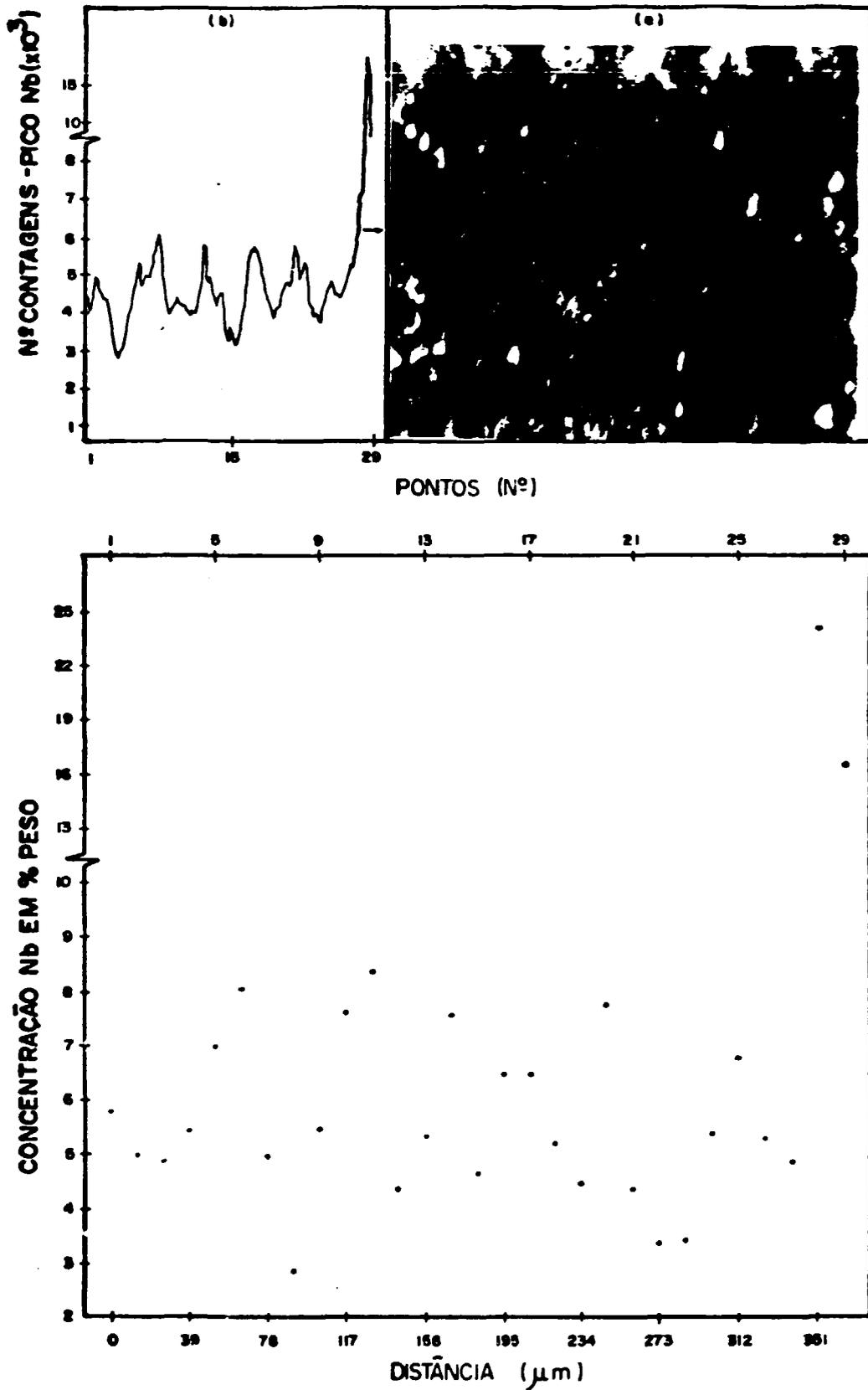


Figura-17 - Imagem eletrônica e perfis semi-quantitativo e quantitativo de região bruta de fundição da liga U- 6,1% Peso Nb.

a) Imagem eletrônica, mostrando os pontos analisados aumento 235X.

b) Perfil semi-quantitativo obtido pela exploração da sonda ao longo da linha de análise.

c) Perfil quantitativo obtido pela análise pontual de Nb.

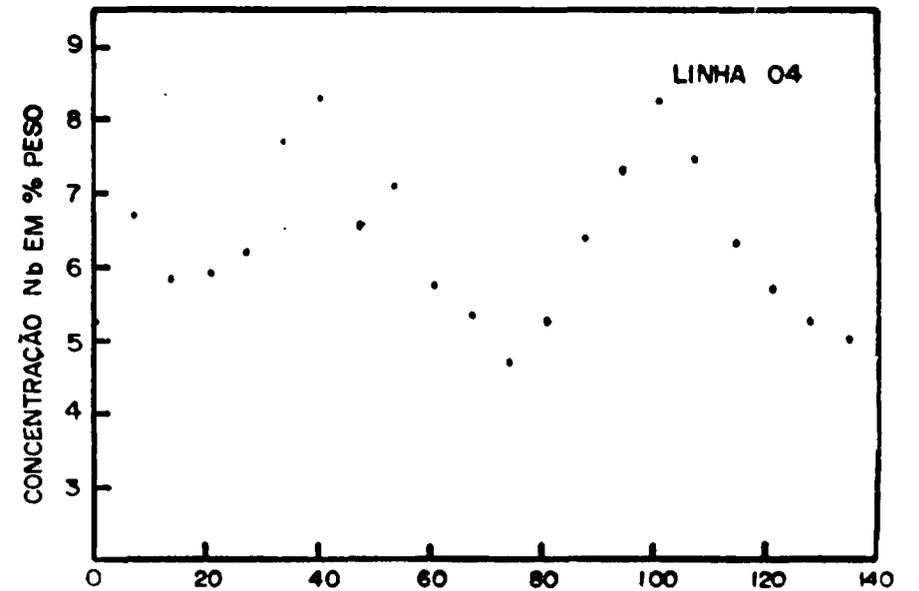
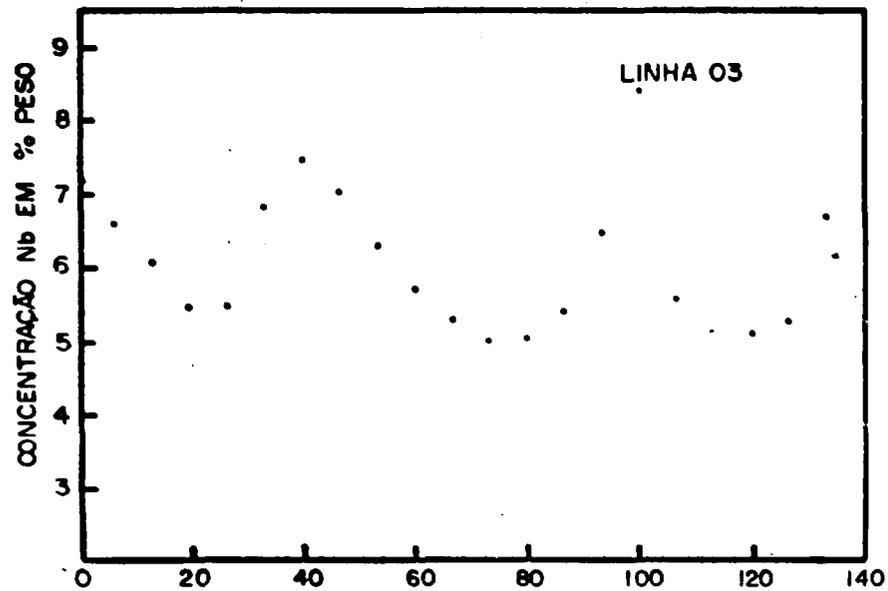
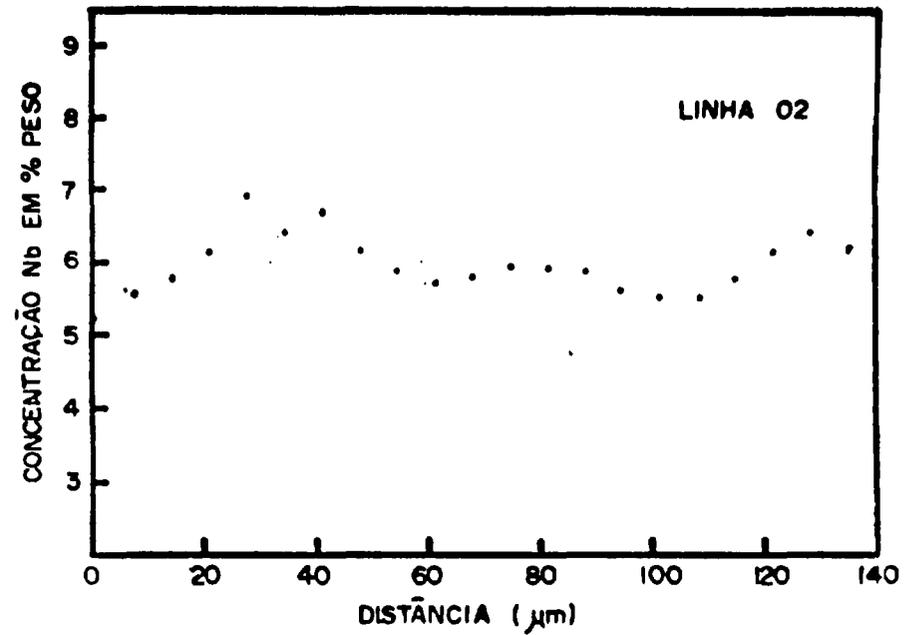
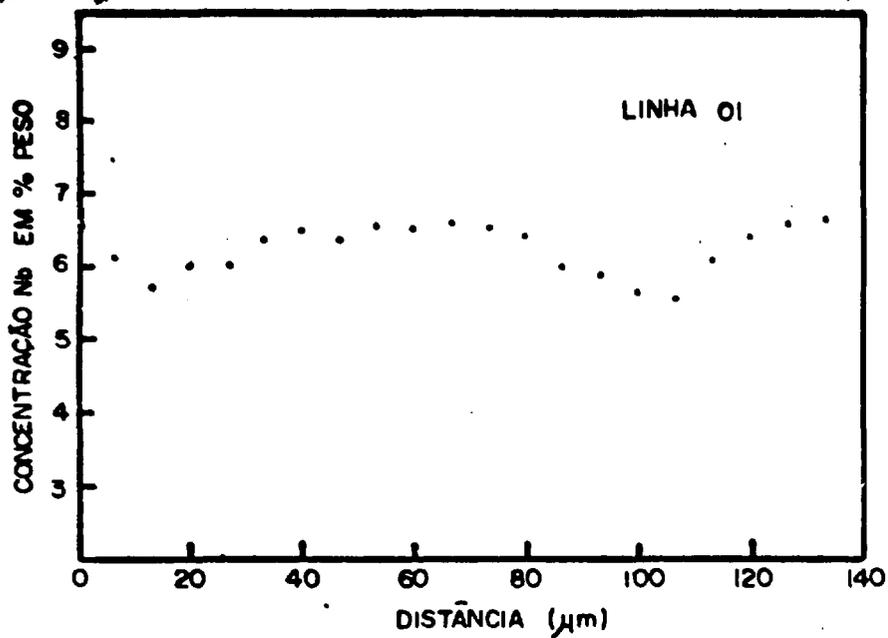


FIGURA 18 - RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA OBTIDOS EM MICROSSONDA ELETRÔNICA.
 GRÁFICOS DE COMPOSIÇÃO VS. DISTÂNCIA PARA LIGA U-6,1% PESO Nb:
 - LINHAS 1 e 2 - TRATAMENTO TÉRMICO POR 4 HORAS A 850°C.
 - LINHAS 3 e 4 - TRATAMENTO TÉRMICO POR 1 HORA A 850°C.

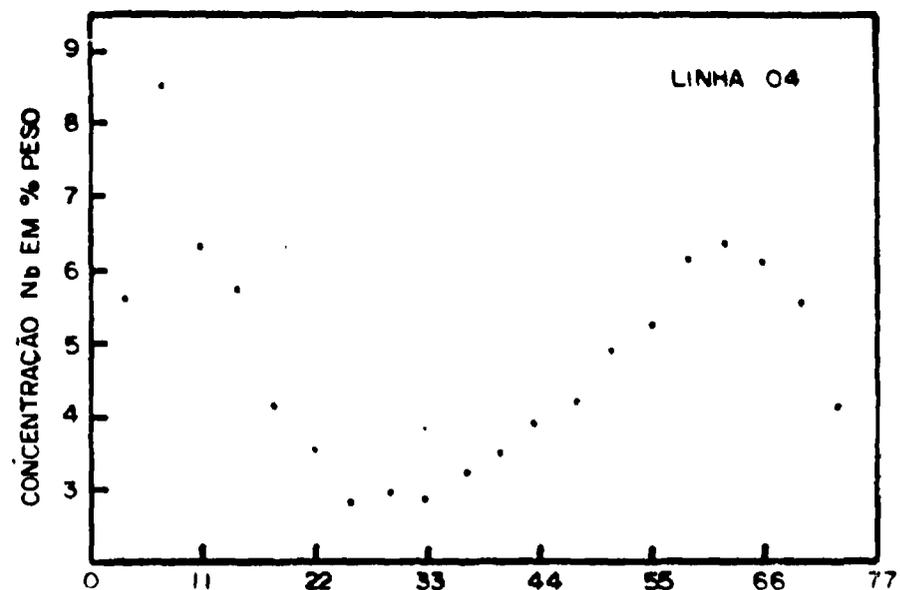
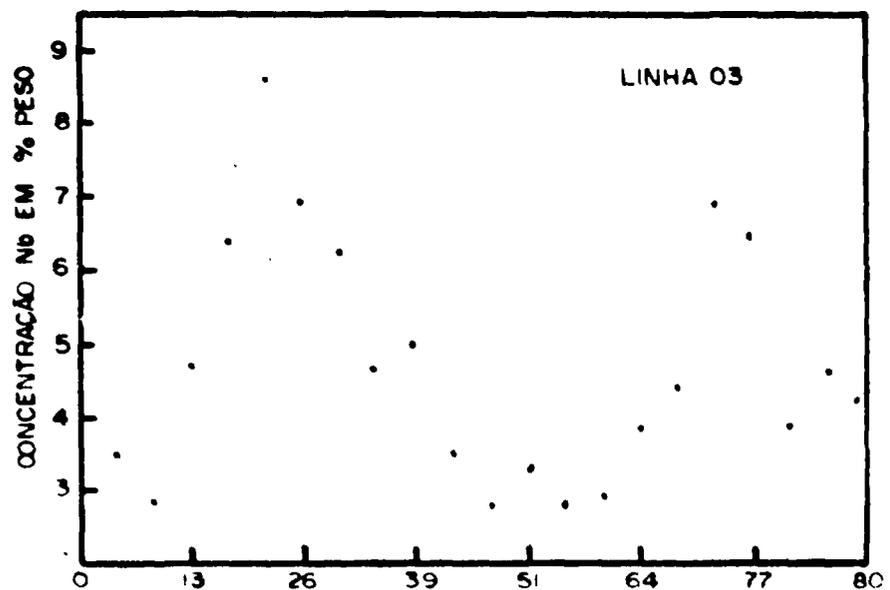
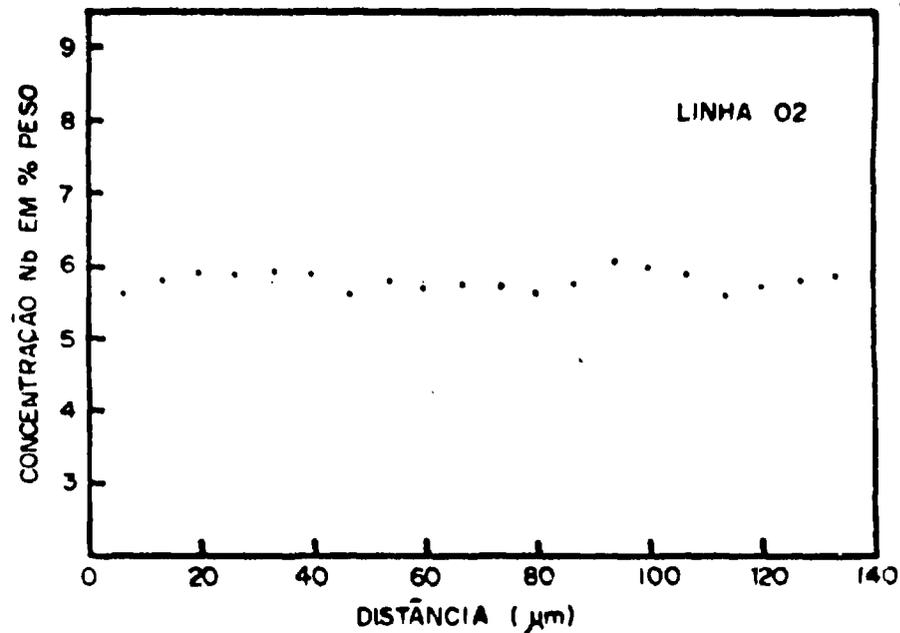
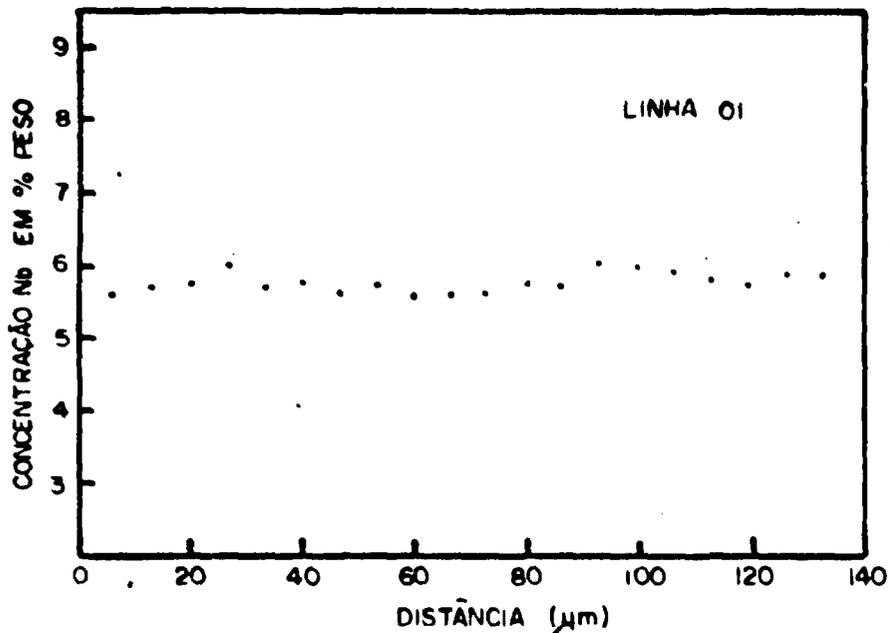


FIGURA 19 - RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA OBTIDOS EM MICROSSONDA ELETRÔNICA.
 GRÁFICOS DE COMPOSIÇÃO VS. DISTÂNCIA PARA LIGA U-6,1% PESO Nb:
 - LINHAS 1 e 2 - TRATAMENTO TÉRMICO POR 20 HORAS A 850°C
 - LINHAS 3 e 4 - ESTRUTURA BRUTA DE FUNDIÇÃO

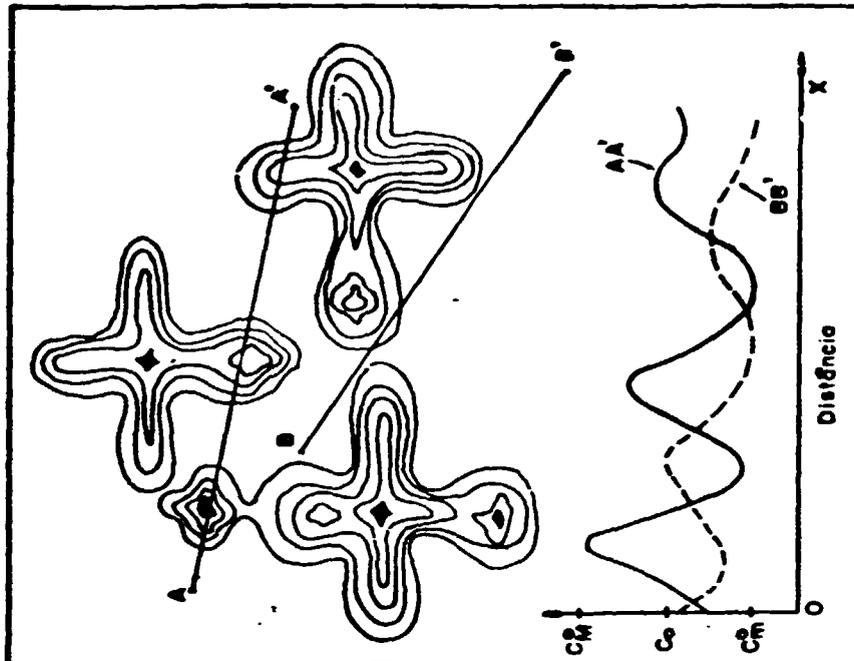


Figura 20- Diagrama esquemático de dendritas e exemplos de linhas de varredura que resultam em diferentes perfis de concentração ($n > 1$).

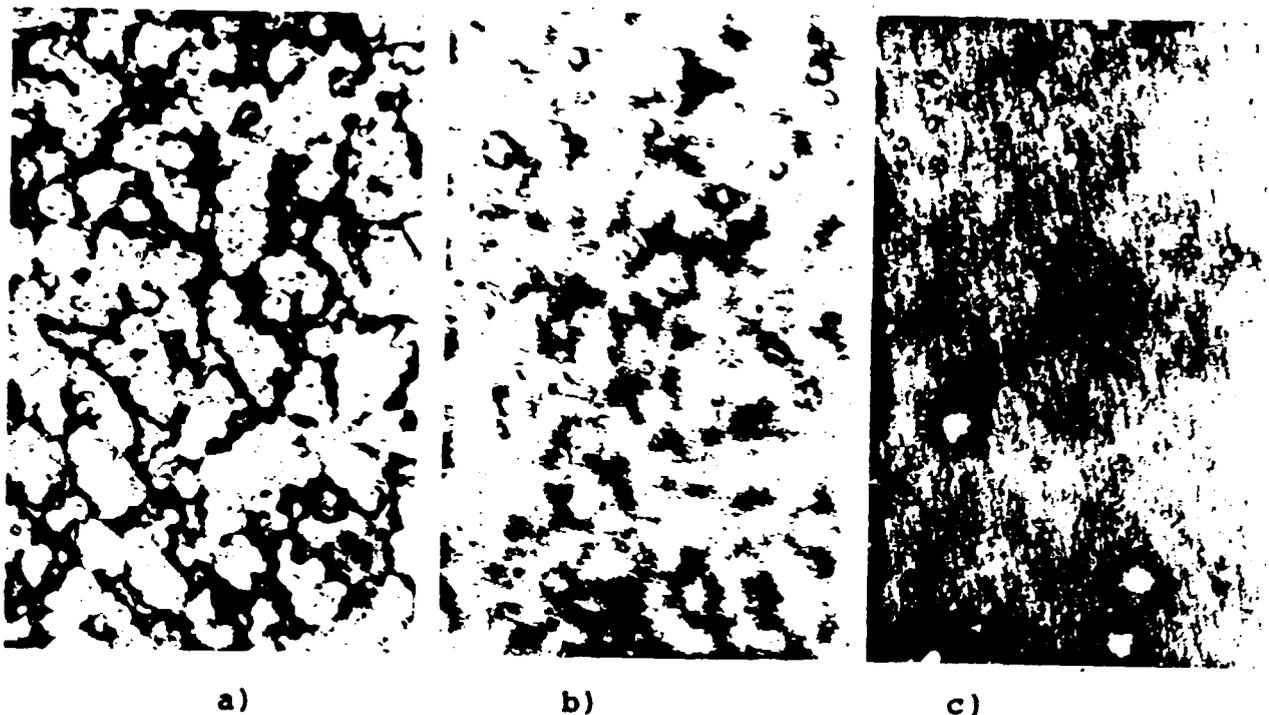


Figura 21 - Micrografia ótica de amostras polidas e oxidadas da liga U-3,6% peso Nb. Aumento 150X.

- A) Bruta de fundição
- B) Tratamento térmico por 1 hora a 800°C
- C) Tratamento térmico por 4 horas a 800°C

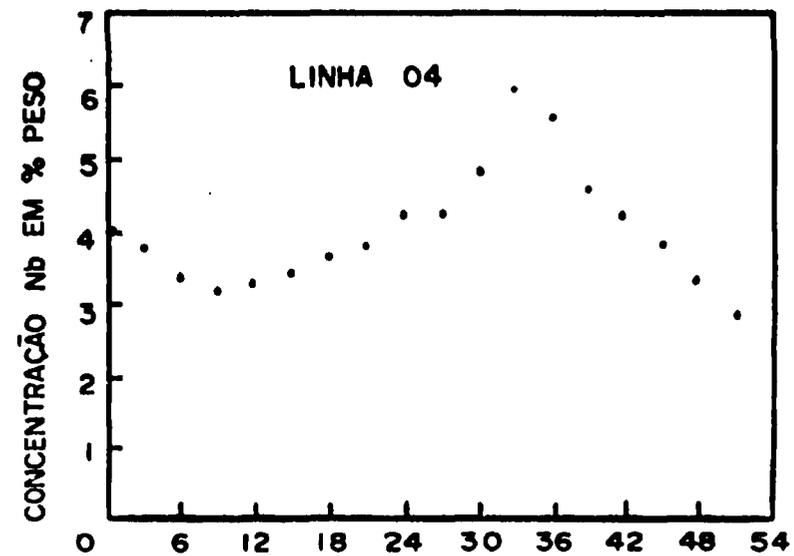
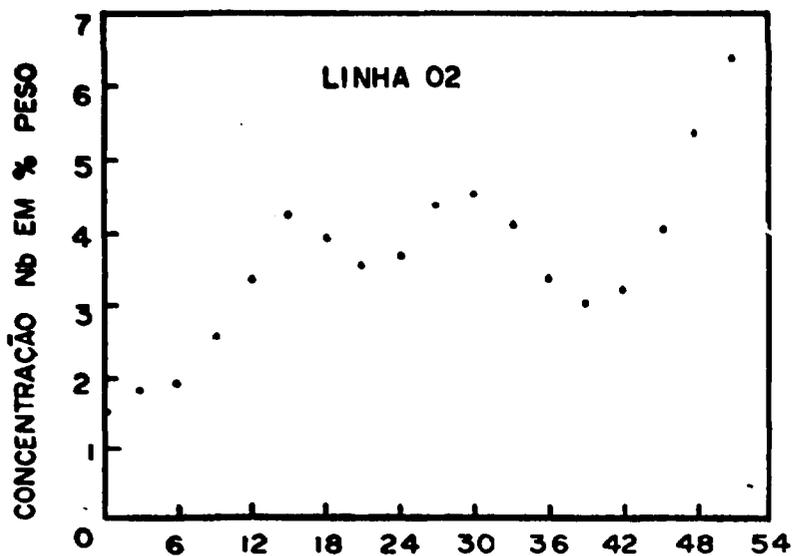
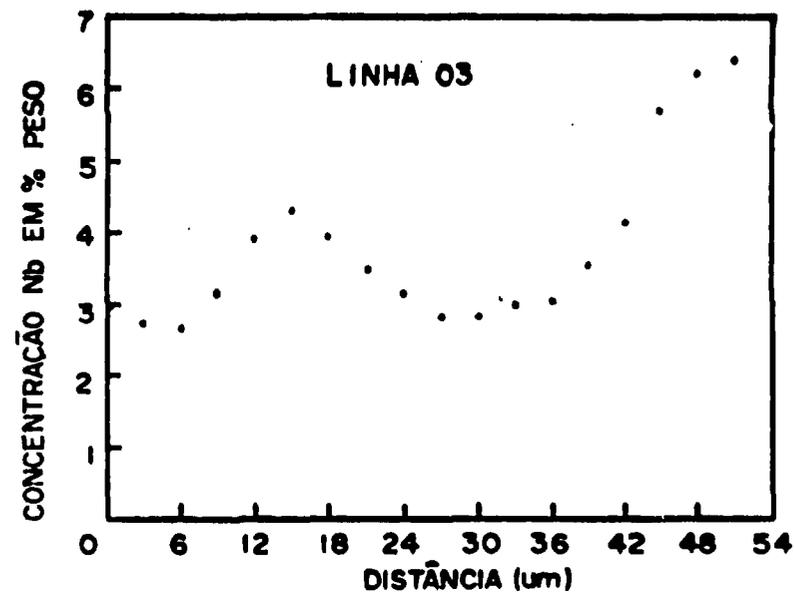
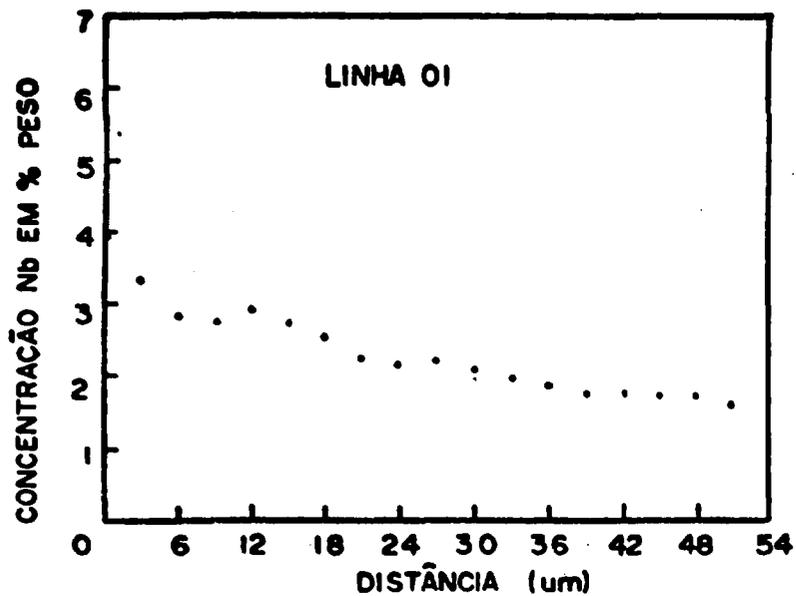


FIGURA 22 - RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA OBTIDOS EM MICROSSONDA ELETRÔNICA.
GRÁFICOS DE COMPOSIÇÃO VS DISTÂNCIA PARA LIGA BRUTA DE FUNDIÇÃO (U-3,6% PESO Nb).

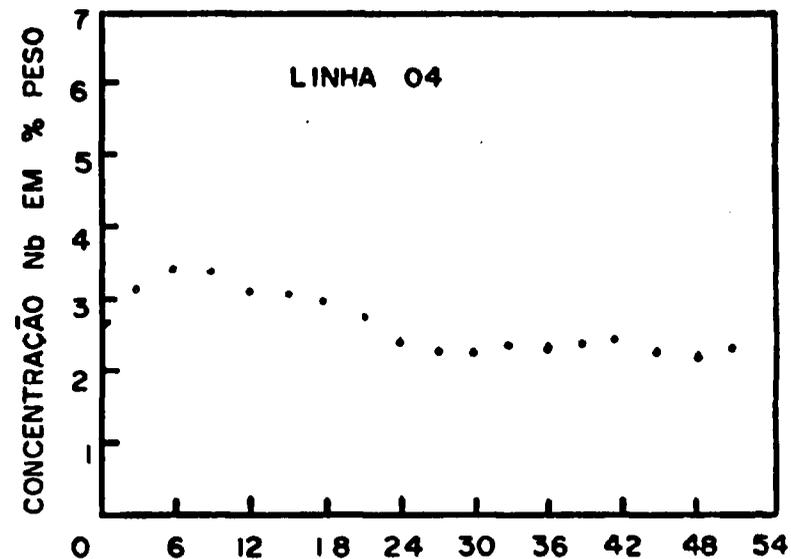
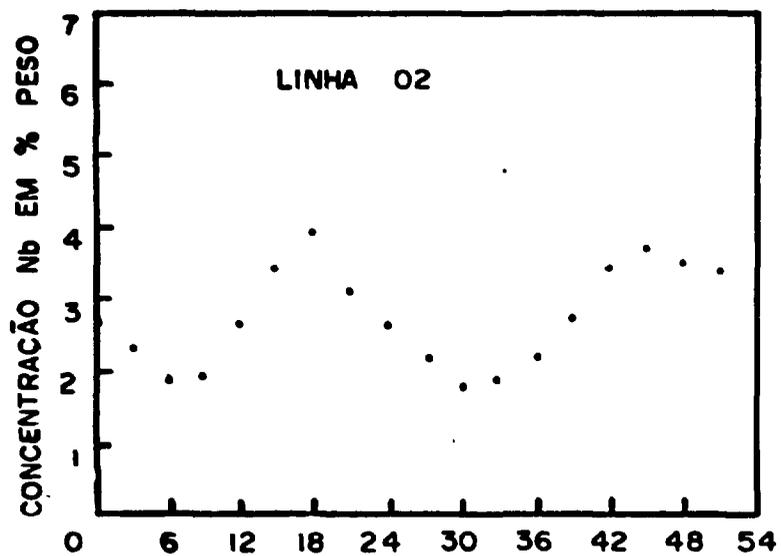
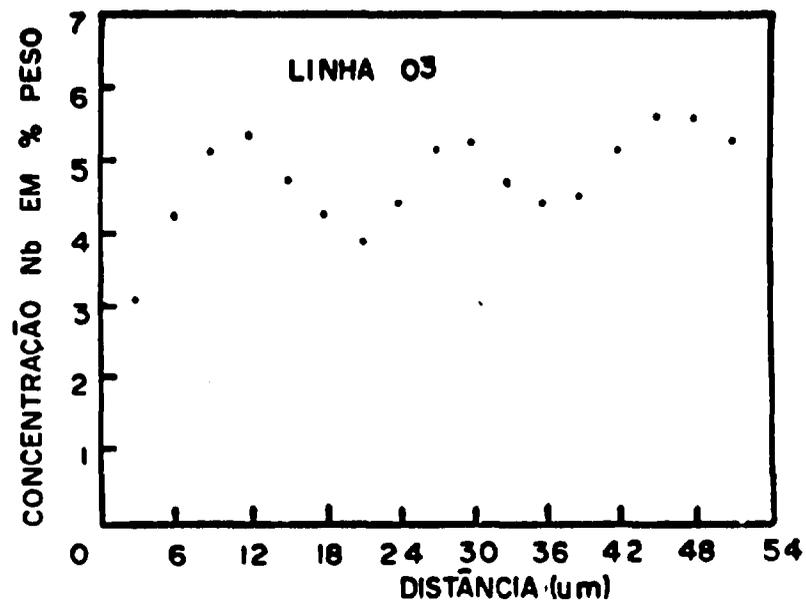
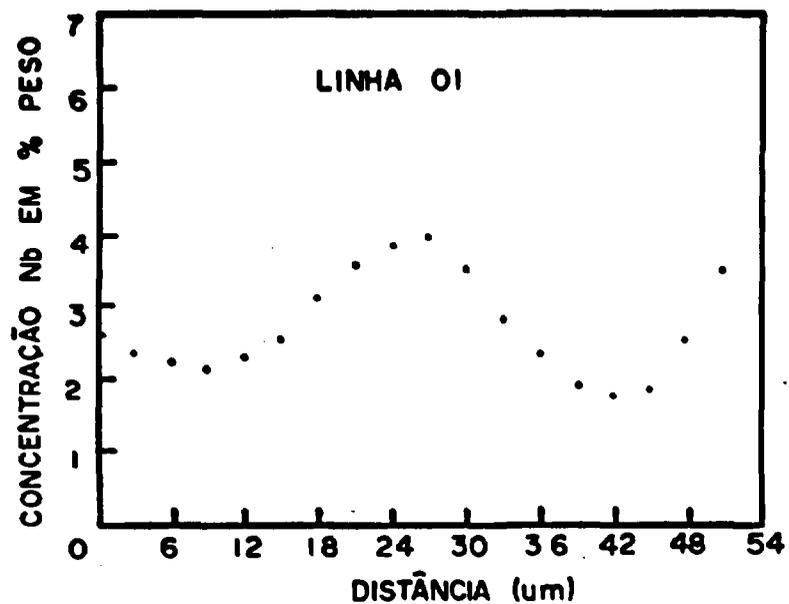


FIGURA 23 - RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA OBTIDOS EM MICROSSONDA ELETRÔNICA.
GRÁFICOS DE COMPOSIÇÃO VS DISTÂNCIA PARA LIGA TRATADA 1h A 800°C (U-3,6% PESO Nb)

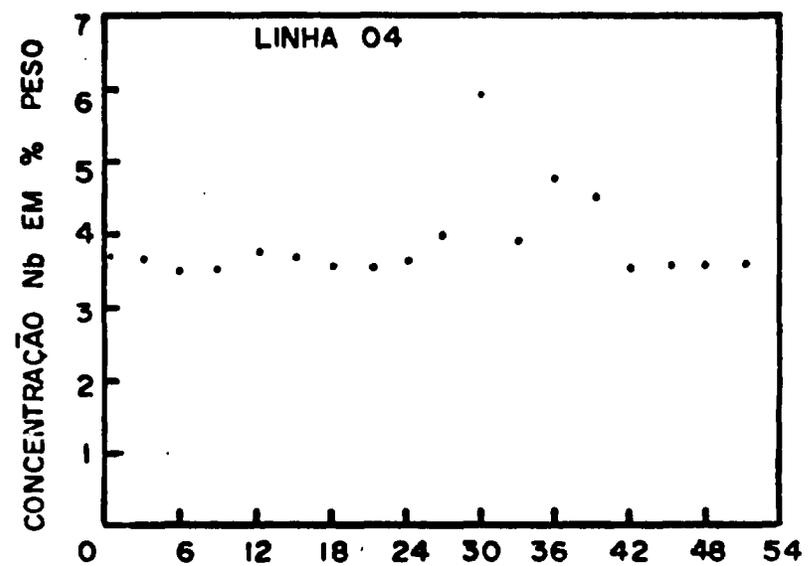
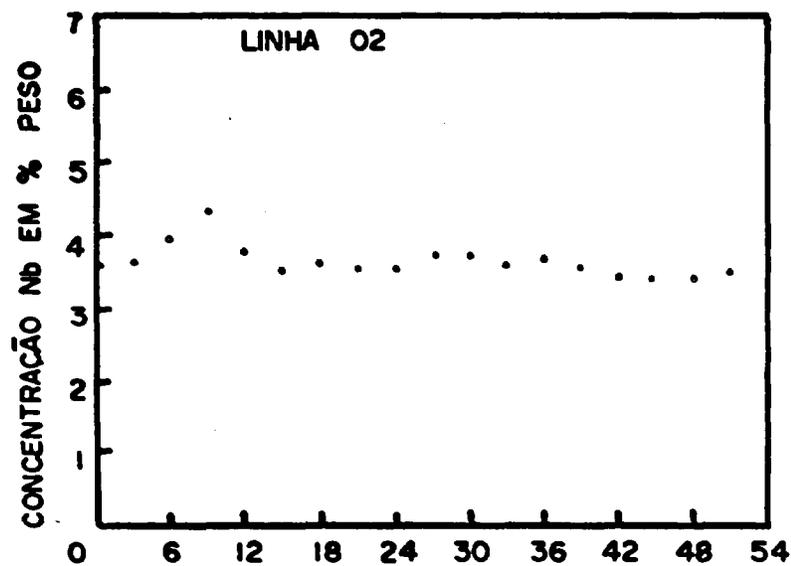
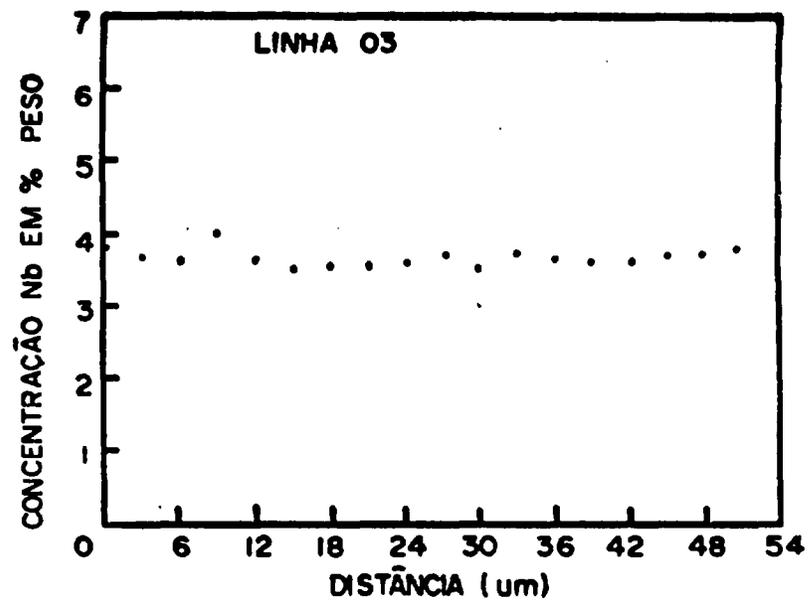
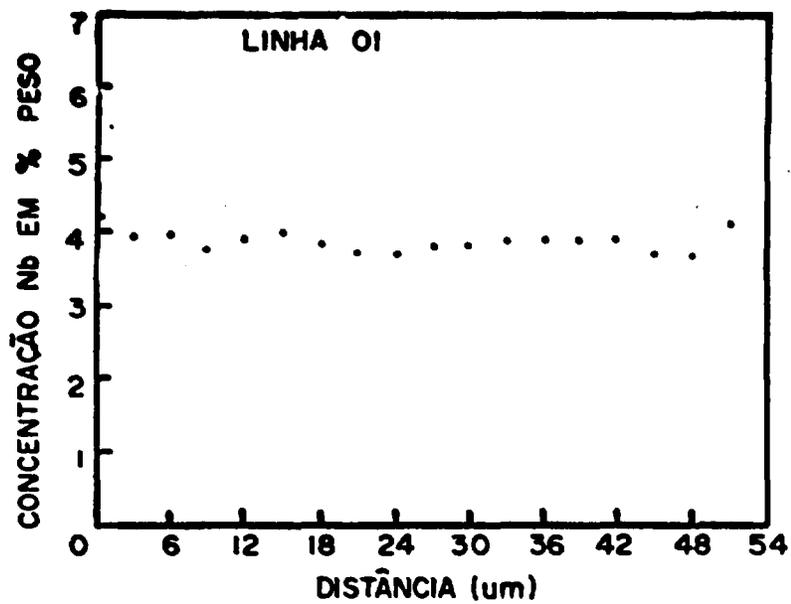


FIGURA 24 - RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA OBTIDOS EM MICROSSONDA ELETRÔNICA. GRÁFICOS DE COMPOSIÇÃO VS DISTÂNCIA PARA LIGA TRATADA 4 hs A 800°C (U-3,6% PESO Nb).

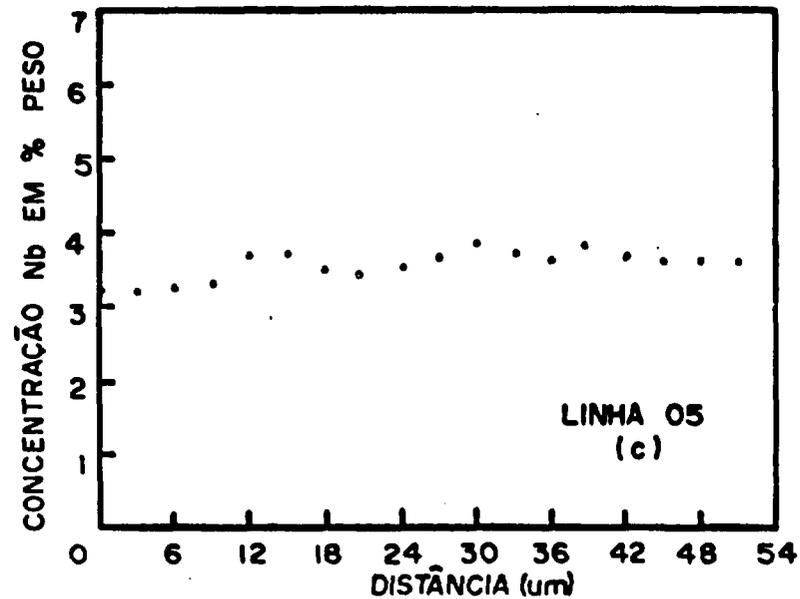
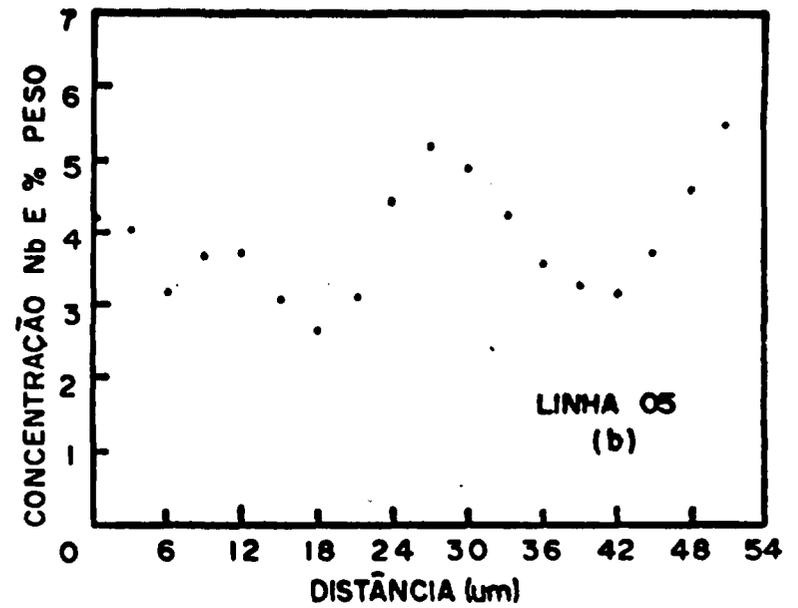
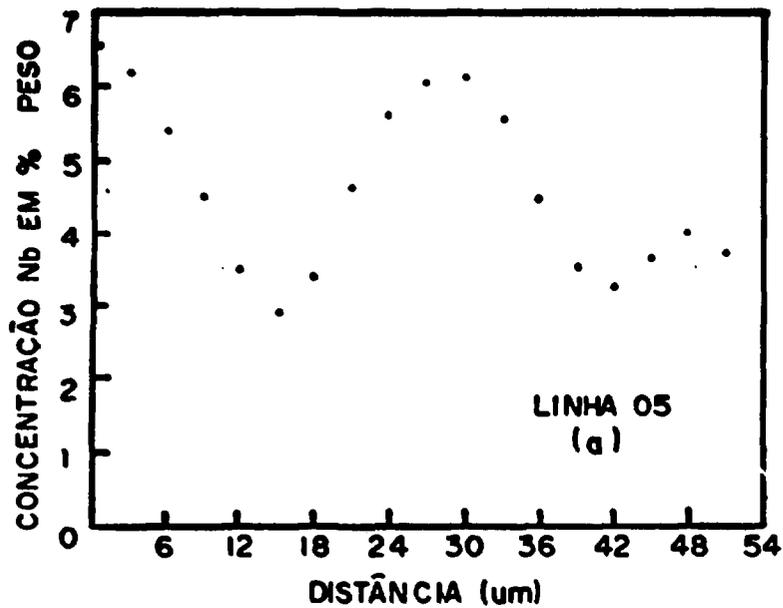


FIGURA 25 - RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA OBTIDOS EM MICROSSONDA ELETRÔNICA EM LIGA U-3,6% PESO Nb. GRAFICOS DE COMPOSIÇÃO VS DISTÂNCIA. a) LIGA BRUTA DE FUNDIÇÃO;



Figura 26 - Micrografia ótica de amostra polida da liga U-6,1% peso Nb tratada por 400 horas a 1200°C. Aumento 200X.