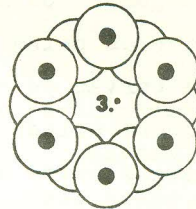


# ANAIS

do

## 3º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais



# CBECIMAT

COPPE / UFRJ

Dezembro de 1978

CNPq

CONSELHO NACIONAL  
DE DESENVOLVIMENTO  
CIENTIFICO E TECNOLÓGICO

PREMESU

ABM

### APLICAÇÃO DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NO ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ .

R. Tomasi, K. Imakuma (\*) e C. T. de Freitas  
Instituto de Energia Atômica - Centro de Metalurgia Nu-  
clear - São Paulo - Brasil.

(\*) Instituto de Energia Atômica - Centro de Engenharia Quí-  
mica - Area de Processos Especiais - S.Paulo - Brasil.

#### ABSTRACT

Foi estudada a aplicação da técnica de difratome-  
tria de raios-X na determinação do grau de dissolução de  
 $\text{UO}_2$  em  $\text{ThO}_2$ . Foram considerados dois processos de obtenção  
da solução sólida tória-urânio: (1) a partir da mistura de  
pós de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  submetida às temperaturas de 850 a 1000

graus centígrados e (2) a partir da mistura de pós de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{UO}_2$  prensada e sinterizada entre 1400 e 1700°C, em atmosfera de argônio. Os diferentes graus de dissolução foram caracterizados pelas intensidades difratadas pelo  $\text{UO}_2$ . Através de curvas de calibração, pôde-se estimar a quantidade de solução sólida formada durante cada um dos processos. As diferenças entre os dois processos são discutidas.

## 1. Introdução

Os elementos combustíveis de mistura de óxidos são usualmente preparados a partir da mistura mecânica dos pós dos dois óxidos puros. Durante a sinterização da mistura compactada, feita entre 1600 e 1750°C em atmosfera de hidrogenio ou argonio, ocorre a interdifusão dos cátions através da mistura, promovendo uma maior homogeneização, com a formação de uma solução sólida.

Tanto o  $\text{UO}_2$  quanto o  $\text{ThO}_2$  apresentam uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita e a temperatura ambiente apresentam um parâmetro de rede de 5,4704±0,0003 Å e 5,5975±0,0002Å, respectivamente [1]. Formam solução sólida em toda a faixa de composições com uma única fase cfc e a variação do parâmetro de rede com a composição segue aproximadamente a lei de Vegard com exceção de uma anormalidade a 2 moles % de  $\text{ThO}_2$  [1].

O óxido de tório é estequiometricamente bastante estável e a formação da solução sólida estabiliza a estrutura do  $\text{UO}_2$ , tal que composições de até ~50 moles % podem ser aquecidas a altas temperaturas, ao ar, sem sofrerem grandes desvios da estequiometria. Um outro processo de formação de solução sólida  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ , principalmente para maiores concentrações de  $\text{ThO}_2$ , ocorre pela reação de  $\text{U}_3\text{O}_8$

e  $\text{ThO}_2$  ao ar a temperaturas em torno de  $1300^\circ\text{C}$ . Foi demonstrado [2] que esse processo envolve a formação de uma fase gasosa de  $\text{UO}_3$  pela reação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  com o oxigênio do ar; e por esse motivo, a formação da solução sólida é muito mais rápida para a mistura de pó solta que para pastilhas compactadas, pois neste caso a penetração do oxigênio para o interior da pastilha é dificultada. Esse processo ocorre - mesmo a temperaturas abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ , mas, acima de  $1300^\circ\text{C}$  a reação completa é obtida em tempos menores que 10 minutos.

## 2. Preparação de Amostras

Foram considerados os dois processos já citados: - (1) a formação de solução sólida durante a sinterização de pastilhas compactadas da mistura  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  e (2) a partir do aquecimento ao ar da mistura solta dos pós de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

O pó de  $\text{ThO}_2$  utilizado foi obtido da calcinação, a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas, de um oxalato de tório produzido pelo Centro de Engenharia Química do IEA. O  $\text{U}_3\text{O}_8$  foi obtido da calcinação de tricarbonato de urânio, de mesma procedência, a  $660^\circ\text{C}$  por 2 horas e o  $\text{UO}_2$  foi obtido da redução do  $\text{U}_3\text{O}_8$  a  $750^\circ\text{C}$  por 1 hora em atmosfera de hidrogênio.

Os pós de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{UO}_2$  foram misturados a seco em um misturador Mixer-Mill (Spex Industries, Inc.) com 10% em peso de  $\text{UO}_2$  e prensados a uma pressão de  $4 \text{ ton/cm}^2$  em matriz de aço, para produzir pastilhas cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura. As pastilhas foram sinterizadas a temperaturas entre  $1400$  e  $1700^\circ\text{C}$  num forno Wild-Barfield de resistência de tungstênio em atmosfera de argônio

mistura  $\text{ThO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$  foi feita da mesma maneira que a anterior com uma composição calculada para produzir uma solução sólida final com 10% em peso de  $\text{UO}_2$ . Esta mistura foi aquecida, em cadinhos de porcelana, num forno de resistência elétrica a temperaturas entre 850 e  $1000^\circ\text{C}$  ao ar.

### 3. Parte experimental e resultados

Neste trabalho procurou-se estabelecer alguns parâmetros que sejam facilmente determinados pela técnica de difratometria de raios-X que possam ser diretamente relacionados com o grau de formação da solução sólida  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ . Assim, os materiais produzidos pelos processos descritos acima poderão ser analisados através dessa técnica.

Foi utilizado um difratômetro modelo SG-7 (Rigaku - Denki) com tubo de cobre a 40 kV e 24 mA.

O difratograma da mistura  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  apresenta, para cada plano cristalográfico de reflexão, um par de picos correspondentes a cada um dos componentes e separados de um ângulo  $2\theta$  determinado pela diferença entre os parâmetros de rede dos mesmos. A figura 1 mostra um par de picos referentes à reflexão (220) da mistura  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  com 10% em peso de  $\text{UO}_2$ . Observou-se que, para a composição considerada, a solução sólida formada deve apresentar um parâmetro de rede muito próximo ao do  $\text{ThO}_2$  puro. Assim, o pico referente à solução sólida não é resolvido no difratograma, se sobrepondo ao pico de  $\text{ThO}_2$ . A figura 2 mostra uma série de perfis obtidos para a reflexão (220) do  $\text{ThO}_2$  e  $\text{UO}_2$  das pastilhas sinterizadas a diferentes tempos e temperaturas. Observa-se claramente a diminuição do pico de  $\text{UO}_2$  com aumento do tempo e temperatura de sinterização. Além disso, pode-se notar a assimetria do pico de  $\text{ThO}_2$  provavelmente em

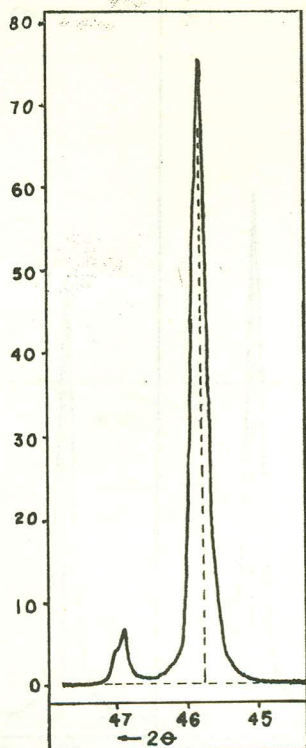


Fig. 1-Perfis das reflexões 220 da mistura  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  - 10% em peso de  $\text{UO}_2$ .

função da formação de solução sólida.

Para avaliar a extensão da reação de formação de solução sólida para os vários tempos e temperaturas de sinterização, foram preparadas misturas de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{UO}_2$  com composições variando de zero a 10% de  $\text{UO}_2$ . A figura 3 mostra a variação da relação  $I_U/(I_U+I_T)$  com a porcentagem de  $\text{UO}_2$ ;  $I_U$  e  $I_T$  são as intensidades integradas dos picos de  $\text{UO}_2$  e  $\text{ThO}_2$  respectivamente. Deve-se observar que a utilização dessa curva como padrão de medida da quantidade de solução sólida formada é uma aproximação, pois as misturas padrão não incluem a solução sólida formada; nas amostras a serem analisadas, onde a reação es

tá incompleta, a solução sólida presente deve se apresentar variando sobre toda a faixa de composições.

Para medir a intensidade de um pico de  $\text{UO}_2$ , o mesmo foi registrado separadamente no difratograma com uma escala dez vezes ampliada em relação à escala para o pico de  $\text{ThO}_2$ . A figura 4 mostra o caso extremo em que foi possível medir a intensidade do pico de  $\text{UO}_2$ . Para as amostras sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$  por tempos maiores que 1 hora e para as amostras sinterizadas a  $1700^\circ\text{C}$  pôde-se observar apenas a assimetria do pico, como mostra a figura 2 (d). Considerando que o  $\text{UO}_2$  é consumido para formar solução sólida, esses resultados foram

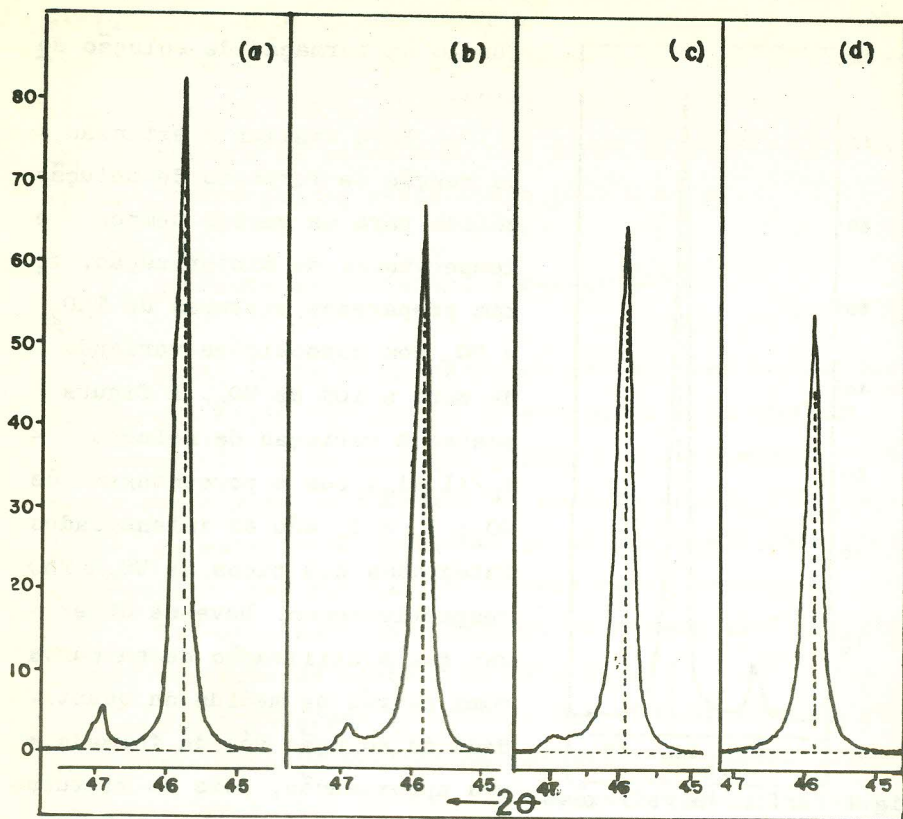


Fig.2 - Perfis de difração das pastilhas sinterizadas: a)  $1400^{\circ}\text{C}$  por 1h; b)  $1400^{\circ}\text{C}$  por 4h; c)  $1500^{\circ}\text{C}$ -2h; d)  $1600^{\circ}\text{C}$ -3h.

convertidos em porcentagem de solução sólida formada (%S.S.). A figura 5 mostra a dependência de %S.S. com o tempo dessa reação.

O  $\text{U}_3\text{O}_8$  apresenta um estrutura ortorrômbica e no difratograma da mistura  $\text{ThO}_2$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  podem ser encontrados picos isolados de cada um dos componentes. Para efeito de análise da extensão da reação de formação de solução sólida por este segundo processo, escolhemos a reflexao (220) do  $\text{ThO}_2$  e a reflexao (001) do  $\text{U}_3\text{O}_8$ , que apresentam picos bem isolados no difratograma. A figura 6 apresenta os perfis obtidos pa-

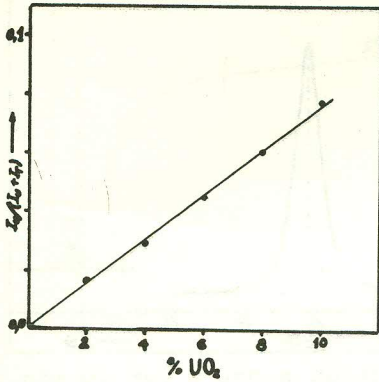


Fig. 3 - curva padrão para  $UO_2$ .

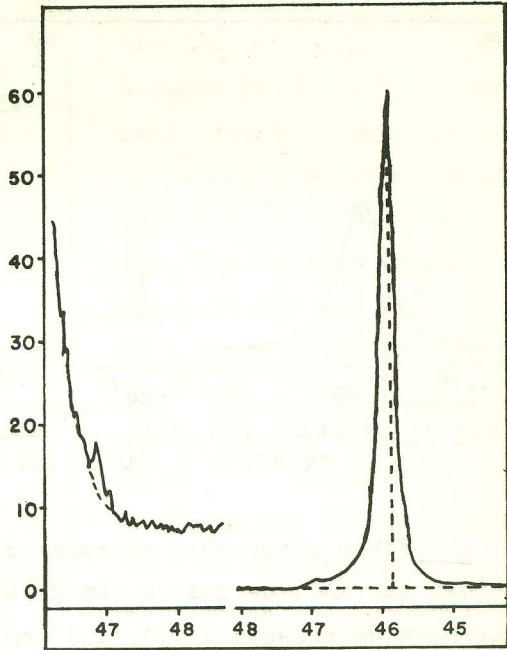


Fig. 4 - Perfil de difração da pastilha sinterizada a  $1600^\circ C$  por 1 hora.

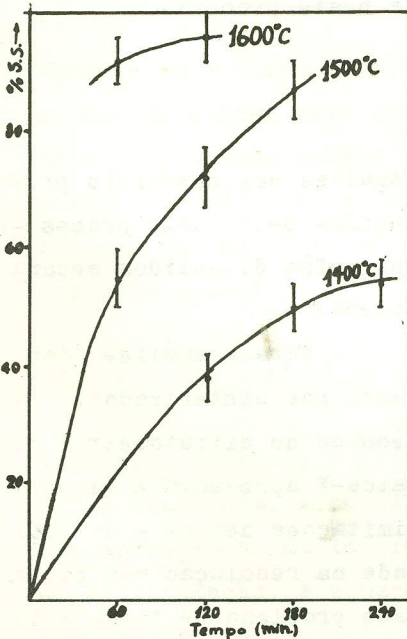


Fig. 5 - % S.S. vs tempo de sinterização.

ra essa mistura aquecida por 10 minutos a  $850$  e  $1000^\circ C$ . O pico de  $U_3O_8$  foi registrado com escala 5 vezes maior que o pico de  $ThO_2$ . Observa-se a diminuição do pico de  $U_3O_8$  com o tempo e temperatura de tratamento; e também observa-se o estreitamento dos picos devido ao aumento do tamanho dos cristallitos que está ocorrendo simultaneamente ao processo de formação de solução sólida.

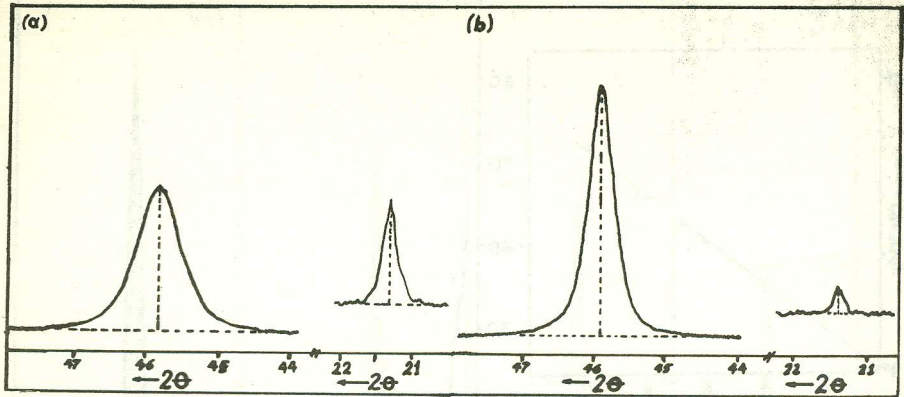


Fig. 6 - Mistura  $\text{ThO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ : a) aquecida a  $850^\circ\text{C}$  por 10 min.; b) aquecida a  $1000^\circ\text{C}$  por 10 min.

Foram preparadas misturas de  $\text{ThO}_2$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  com composições variando de zero a 10% de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . A figura 7 mostra a variação da relação  $I_U/(I_U+I_T)$  com a porcentagem de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . A figura 8 mostra a dependência com o tempo da reação de formação de solução sólida obtida neste processo.

#### 4. Discussão e Conclusão

Os resultados obtidos na análise dos materiais produzidos pelos dois processos estão discutidos separadamente.

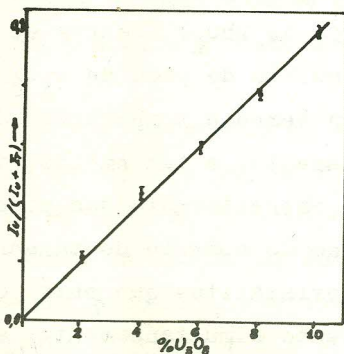


Fig. 7 - Curva padrão p/  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Para a análise das pastilhas sinterizadas, a técnica de difratometria de raios-X apresenta algumas limitações devida a dificuldade na resolução dos picos. Esse problema se torna mais pronunciado nas amostras -

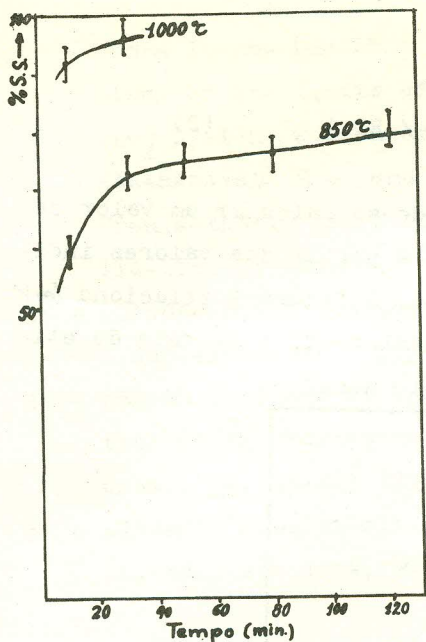


Fig. 8 - % s.s. vs tempo de sinterização ( $U_3O_8$ ).

que apresentam grandes quantidades de solução sólida formada (%S.S. 80), provavelmente devido a heterogeneidade na sua composição. A assimetria do pico relativo ao  $ThO_2$  e a solução sólida também deve ser uma indicação de solução sólida heterogênea. Como mostra a fig.4, pôde-se fazer uma avaliação satisfatória de até ~92% de solução sólida formada; para valores maiores, pode-se fazer apenas uma estimativa muito grosseira. Os resultados obtidos (fig.5) sugerem uma cinética de reação con-

trolada pela difusão volumétrica como esperado [3,4,5]. O modelo de Jander para reação no estado sólido pode ser testado [4,5]. Esse modelo considera a reação entre pós de partícula esférica de raio  $r$ . A fração volumétrica  $x$  do produto da reação é relacionada com o tempo de sinterização pela equação:

$$\left(1 - \sqrt[3]{1-x}\right)^2 = 2k/r^2 = kt \quad (1).$$

A relação entre  $\left(1 - \sqrt[3]{1-x}\right)^2$  e  $t$  deve ser uma reta se  $r$  for constante. A suposição de que  $r$  é constante pode ser uma aproximação muito grosseira, pois a amostra está sofrendo sinterização. A equação (1) é uma equação de taxa e os valores de  $k$  estão relacionados com a temperatura por uma

equação tipo Arrhenius:

$$k = k_0 \exp ( -Q / RT ) \quad (2)$$

Dos resultados experimentais pôde-se calcular um valor médio de  $k$  para cada temperatura, a partir dos valores individuais de  $(1 - \sqrt[3]{(1-x)})^2$  e  $t$ . A figura 9 relaciona  $\log k$  com o inverso da temperatura absoluta  $T$ ; a energia de ativação  $Q$  para a reação é de  $8, \pm 1,0$  kcal/mol.

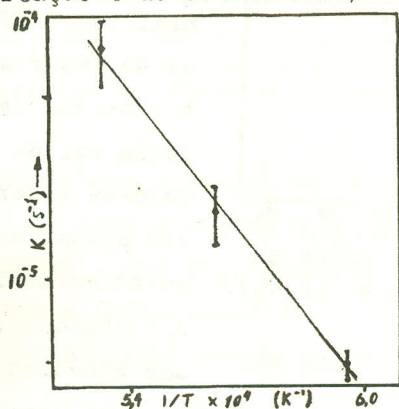


Figura 9.

Para a análise da mistura  $\text{ThO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ , a técnica de difratometria de raios-X mostrou-se capaz de detectar quantidades menores que 0,5% de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Os resultados, na figura 8, mostram uma dependência com o tempo para a formação da solução sólida bastante diferente daquela obtida para as amostras sinterizadas. Foi mostrado que a cinética dessa reação é controlada pela vaporização do  $\text{U}_3\text{O}_8$  através da formação do  $\text{UO}_3$  gasoso [2]. Por outro lado, observa-se uma variação brusca na taxa de formação de solução sólida, o que indica a possível existência de outra variável no processo.

- 1 - COHEN I. and BERMAN R.M., A Metallographic and X-ray Study of the limits of Oxigem Solubility in the  $UO_2$ - $ThO_2$  System, J.Nuclear Mater., 18, 77-107, (1966).
- 2 - KARAKHANAVALA M.D. and MOMIN A.C., The Formation of Urania-Thoria Solid Solution, J.Nuclear Mater., 11, 114-116, (1964).
- 3 - OLANDER D.R., Homogenization of Mixed Oxide Fuels, - J.Nuclear Mater., 60, 237-239, (1976).
- 4 - FELTEN E.J. and AITKEN E.A., The Mechanism and kinetics of the Formation of  $UO_2 \cdot 90 \cdot YU_{1.5}$ , J.Inorg.Nucl. Chem., 24, 35-41, (1962).
- 5 - KINGERY, W.D. et alii., Introduction to Ceramics, - 2a. ed., New York, Wiley, (1976).