

# O MECANISMO DE BLOQUEIO DA SINTERIZAÇÃO NO SISTEMA $UO_2$ - $Gd_2O_3$ - PARTE 1: A HIPÓTESE DA BARREIRA DE DIFUSÃO

M. Durazzo<sup>1</sup>, H. G. Riella<sup>2</sup>, E. U. C. Frajndlich<sup>1</sup>, R. M. Leal Neto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Centro do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Caixa Postal 11049, Pinheiros 05499, São Paulo, Brasil mdurazzo@net.ipen.br

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil

<sup>3</sup> Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Caixa Postal 11049, Pinheiros 05499, São Paulo, Brasil

## RESUMO

A incorporação do gadolínio diretamente no combustível de reatores nucleares para geração de eletricidade é importante para a compensação da reatividade e para o ajuste da distribuição da densidade de potência, permitindo ciclos de queima mais longos e a otimização do combustível. A mistura mecânica de pós de  $Gd_2O_3$  e de  $UO_2$  é comercialmente a rota de processo mais atraente devido à sua simplicidade. Contudo, esta rota apresenta dificuldades na obtenção de pastilhas sinterizadas com a densidade mínima especificada devido a um mecanismo de bloqueio da sinterização. A pouca informação disponível na literatura sobre este assunto é restrita à hipótese da formação de uma fase  $(U,Gd)O_2$  rica em gadolínio com baixa difusividade. Este trabalho foi, portanto, proposto com o objetivo de melhor entender do mecanismo responsável por este efeito. Os resultados evidenciaram existência de fases no sistema  $(U,Gd)O_2$  com estrutura diferente da estrutura tipo fluorita do  $UO_2$ . As novas fases foram encontradas a partir de frações molares de Gd superiores a 0,5, o que coincidiu com a diminuição da densidade dos corpos sinterizados e com a diminuição do coeficiente de interdifusão. Entretanto, foi demonstrado que a formação destas novas fases não é responsável pelo bloqueio da sinterização nesse sistema.

**Descritores:** gadolínio, combustível nuclear, veneno queimável,  $UO_2$ - $Gd_2O_3$

## INTRODUÇÃO

Desde o início do uso da energia nuclear para geração de eletricidade tem-se buscado otimizar o desempenho dos reatores nucleares por meio da otimização do uso do combustível,

## ABSTRACT

The direct incorporation of gadolinium into nuclear power reactor fuel is important to the reactivity compensation and adjustment of power distribution thus enabling longer fuel cycles and optimized fuel utilization. Dry mechanical blending of  $Gd_2O_3$  and  $UO_2$  powders is commercially the most attractive process route due to its simplicity. Nevertheless, processing by this route leads to difficulties in getting sintered pellets with the minimum required density due to a sintering blocking mechanism. Regarding this, there is little published information and the explanations are focused on the formation of a low diffusivity Gd-rich  $(U,Gd)O_2$  phase during sintering process which decreases pellets density. An attempt to understand the mechanism for this effect was done in this work. Experimental evidences indicated the existence of phases in the  $(U,Gd)O_2$  system with structure different from the fluorite-type  $UO_2$  structure. These new phases were found for Gd molar fractions higher than 0,5, which coincide with the lowering of both the sintered density and the interdiffusion coefficient. However, it has been also shown that these new phases cannot be itself the cause for the density decrease observed.

**Key-words:** gadolinium, nuclear fuel, burnable poison,  $UO_2$ - $Gd_2O_3$

principalmente adotando-se ciclos de queima mais longos. Como consequência, o enriquecimento inicial do combustível deve ser aumentado, o que significa que a quantidade adicional

de material ( $^{235}\text{U}$ ) presente no núcleo do reator deve ser compensada por meio da introdução de material absorvedor adicional. Essa compensação era realizada inicialmente somente com o uso de materiais absorvedores de nêutrons incorporados em barras de controle ou/e adicionados ao refrigerante do reator, na forma de ácido bórico.

Contudo, o uso de ácido bórico como absorvedor solúvel adicionado ao refrigerante do reator não pode compensar indefinidamente o aumento do enriquecimento do combustível. A elevação da concentração de ácido bórico acima de um valor máximo conduz a uma situação de operação insegura do reator, o que é inaceitável. Essa é a razão pela qual o absorvedor sólido queimável (ou veneno queimável) foi considerado para ser usado introduzido diretamente no combustível nuclear.

O uso de venenos queimáveis promove um coeficiente negativo de reatividade no início da vida do núcleo e melhora a distribuição de potência do caroço do reator [1]. O material absorvedor deve ter uma alta seção de choque de absorção de nêutrons e os produtos gerados devem ter baixa seção de choque de absorção, de modo que, com o prosseguimento da irradiação, o material absorvedor vai sendo consumido (ou queimado) acompanhando a queima do combustível.

Sob o ponto de vista nuclear, o gadolínio é um excelente veneno queimável, possuindo uma alta seção de choque de absorção combinada com uma taxa de queima que se aproxima da queima do  $^{235}\text{U}$ , minimizando o impacto na reatividade do final do ciclo de queima do combustível [2,3]. O uso do gadolínio nos reatores a água pressurizada (PWR), na forma de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , normalmente requer concentrações da ordem de 10 % em peso. Esse tipo de combustível será utilizado no Brasil, segundo o que está estabelecido para a usina nuclear de Angra II.

Quatro diferentes métodos para a conversão do  $\text{UF}_6$  a pó de  $\text{UO}_2$  foram desenvolvidos em escala industrial [4]. Dois deles, os processos baseados no diuranato de amônio (DUA) e no tricarbonato de amônio e urânio (TCAU), são baseados na precipitação de compostos de urânio a partir de soluções aquosas. Os outros dois seguem a rota seca, na qual o

$\text{UF}_6$  é decomposto e reduzido por vapor de água e hidrogênio em fornos rotativos ou de leito fluidizado.

De todos esses processos, o processo do TCAU [5] é o mais atrativo devido ao menor número de etapas envolvidas. A sua maior vantagem é a boa escoabilidade do pó de  $\text{UO}_2$  produzido, possibilitando o processo de compactação direta. No processo do TCAU o pó de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  é incorporado ao pó de  $\text{UO}_2$  pelo método de mistura mecânica a seco. O pó misto de  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  é diretamente compactado na forma de pastilhas, sem necessidade de etapas adicionais de pré-compactação e granulação [6,7]. Nos outros processos industriais o pó de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  é adicionado ao pó de  $\text{UO}_2$  na etapa de moagem, os quais são moídos conjuntamente. Nesse caso, o pó misto deve ser pré-compactado e granulado [6].

Contudo, a incorporação do pó de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ao pó de  $\text{UO}_2$  proveniente do TCAU conduz à dificuldades para a obtenção de pastilhas sinterizadas de  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  com a mínima densidade requerida [7,8], devido ao efeito deletério do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  no comportamento da sinterização do  $\text{UO}_2$  tradicional.

Uma vez que a tecnologia do TCAU já está implantada na INB (Indústrias Nucleares do Brasil), o processo de produção do combustível  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  será a mistura mecânica a seco. Assim, o objetivo deste trabalho foi o de investigar as possíveis causas para explicar o mau comportamento da sinterização do combustível  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  preparado segundo o método de mistura mecânica. Uma vez entendido o mecanismo do bloqueio da sinterização, o objetivo final do programa de pesquisa é propor ações para superar o bloqueio, de modo a obter-se pastilhas sinterizadas com densidade suficiente para uso como combustível nuclear.

## A SINTERIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Muitos pesquisadores investigaram a sinterização do combustível  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , alguns deles observando dificuldade na obtenção de corpos sinterizados com a mínima densidade especificada, ao redor de 94 % da densidade teórica. Uma considerável discordância nos resultados publicados pode ser observada. Apesar das condições de sinterização não serem

idênticas, a ampla variação observada nas densidades finais obtidas não pode somente ser explicada com base nessa razão. A influência da concentração de  $Gd_2O_3$  é evidente em alguns resultados, mas parece não ser significativa em outros. A figura 1 apresenta os resultados obtidos por diferentes pesquisadores referentes às densidades finais obtidas na sinterização de pastilhas de  $UO_2-Gd_2O_3$  sob atmosfera redutora. Uma ampla faixa de densidades pode ser observada nessa figura. A tabela 1 apresenta as principais condições experimentais adotadas nos experimentos de sinterização.

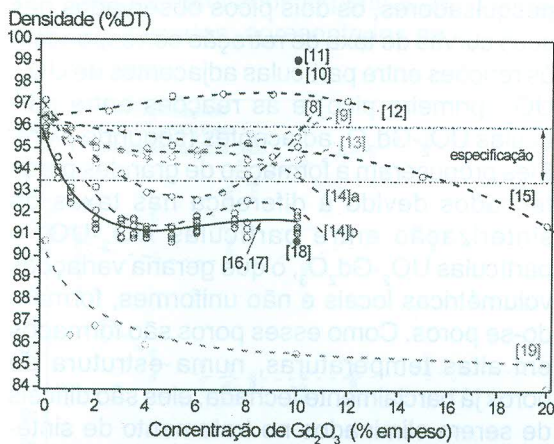


Figura 1 – Efeito da concentração de gadolínio na densidade de pastilhas  $UO_2-Gd_2O_3$  sinterizadas.

Tabela 1 – Principais condições experimentais relativas aos dados apresentados na figura 1

Ref.	Ciclo de Sinterização	$UO_2$ BET ( $m^2/g$ )	Atmosfera de Sinterização	Método de Preparação do Pó Misto
[9]	1750°C/4h	n.i.	Ar/8% $H_2$ / $H_2O$	coprecipit.
[10]	1650°C/4h	n.i.	$N_2$ /8% $H_2$ / $H_2O$	coprecipit.
[11]	1750°C/4h	n.i.	25% $N_2$ /75% $H_2$	co-moagem
[12]	1750°C/6h	3.50	$H_2$ / $H_2O$	co-moagem
[13]	1620°C/3h	1.60	$H_2$ puro	co-moagem
[14]a	1700°C/2h	4.37	$H_2$ puro	co-moagem
[14]b	1700°C/2h	6.65	$H_2$ puro	co-moagem
[8]	1750°C/2h	n.i.	$H_2$ puro	mistura
[15]	1700°C/2h	3.10	$H_2$ puro	mistura
[16,17]	1650°C/3h	5.6	$H_2$ puro	mistura
[18]	1680°C/4h	5,0	$H_2$ puro	mistura
[19]	1650°C/4h	n.i.	$N_2$ /6% $H_2$	mistura

n.i. – não informado

As poucas curvas de sinterização disponíveis na literatura mostram que a baixa densidade obtida é devida a uma anomalia observada no processo de sinterização do  $UO_2-Gd_2O_3$ , quando comparado ao processo de sinterização do combustível  $UO_2$  tradicional. A análise dilatométrica mostra que em temperaturas na faixa de 1100 a 1400 °C, a retração das pastilhas  $UO_2-Gd_2O_3$  é retardada, a taxa de sinterização diminui e a densificação é deslocada na direção de maiores temperaturas [7,17,18,20].

Curvas de sinterização obtidas em nossos trabalhos preliminares [17] mostraram que o bloqueio da sinterização não ocorre quando as amostras são preparadas pelo método de coprecipitação via diuranato de amônio (DUA). Nesse caso, ao contrário, altas densidades são atingidas sob as mesmas condições de sinterização adotadas no caso de amostras preparadas pelo método de mistura mecânica a seco. A distribuição de gadolínio no pó  $UO_2-Gd_2O_3$  preparado por coprecipitação via DUA é muito homogênea, decorrente do método de preparação do pó misto. Esse método é muito utilizado para produzir pastilhas homogêneas em laboratório, para medidas de constante de rede e propriedades térmicas de soluções sólidas  $(U,Gd)O_2$  [9,21,22].

Assim como são discrepantes e contraditórios os resultados de densificação obtidos na sinterização de pastilhas  $UO_2-Gd_2O_3$ , também são os mecanismos propostos para explicar o comportamento da sinterização. Une e Oguma [15] racionalizam o comportamento da sinterização do sistema  $UO_2-Gd_2O_3$  por analogia com o sistema  $UO_2-PuO_2$ . Segundo esses pesquisadores, quando o combustível  $UO_2-Gd_2O_3$  é sinterizado sob atmosfera fortemente redutora, o sistema torna-se hipoestequiométrico para compensar eletricamente a incorporação de íons  $Gd^{3+}$  na estrutura tipo fluorita do  $UO_2$ , por meio da formação de vacâncias aniônicas. Nessa condição, como no caso do  $UO_2-PuO_2$ , a difusividade catiônica diminui, prejudicando a densificação na sinterização, o que explicaria as baixas densidades observadas. Davis e Potter [19] também atribuem as baixas densidades obtidas na sinterização do  $UO_2-Gd_2O_3$  à situação hipoestequiométrica causada pela substituição de íons  $U^{4+}$  por íons  $Gd^{3+}$ , o que

reduziria a mobilidade catiônica e, consequentemente, a densificação durante a sinterização.

Em oposição a essas explicações, Ho e Radford [12] explicam as altas densidades obtidas em seus testes de sinterização de pastilhas  $UO_2-Gd_2O_3$  com base na formação de vacâncias de oxigênio e oxidação de íons  $U^{4+}$ . De acordo com esses pesquisadores, a compensação de cargas elétricas devido à incorporação de íons  $Gd^{3+}$  na estrutura fluorita do  $UO_2$  é realizada parte pela formação de vacâncias de oxigênio e parte pela oxidação de íons  $U^{4+}$  para íons  $U^{5+}$  e/ou  $U^{6+}$ . A oxidação de íons  $U^{4+}$  para íons  $U^{5+}$  e  $U^{6+}$ , os quais possuem menores raios iônicos, melhorariam a difusão catiônica, conduzindo à altas densidades na sinterização. Acima de um nível crítico de adição de  $Gd_2O_3$  (ao redor de 6 % em peso) a difusividade seria inibida devido à associação de íons  $Gd^{3+}$  com íons  $U^{5+}$  ou  $U^{6+}$ . Nesse caso, os cátions associados somente poderiam mover-se por meio de transporte cooperativo, o que reduziria a sinterabilidade do sistema. De acordo com Ho e Radford [9], o aumento do potencial de oxigênio reduziria a concentração de vacâncias de oxigênio e também permitiria a formação de intersticiais de oxigênio, o que contrabalancearia a formação dos cátions  $U^{5+}$  e  $U^{6+}$ , de menor raio iônico, reduzindo a difusividade e, por conseguinte, a sinterabilidade.

Manzel e Dörr [7] atribuem as baixas densidades obtidas em seus testes de sinterização de pastilhas de  $UO_2-Gd_2O_3$  à formação da solução sólida simultaneamente ao processo de densificação. Durante a sinterização, o processo de difusão seria responsável não só pela densificação, mas também pela formação da solução sólida, diminuindo a taxa de sinterização e deslocando a densificação na direção de maiores temperaturas. Assmann, Pehhs e Roepenack [8] complementam essa proposição mencionando que os coeficientes de difusão no sistema  $UO_2-Gd_2O_3$  dependem de forma complexa da relação U:Gd:O presente nas fases formadas. Pehhs, Dörr, Gradel e Maier [23] detectaram a presença de uma fase  $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$  em pastilhas  $UO_2-Gd_2O_3$  sinterizadas, sem, contudo, discutir sua possível participação no mecanismo de bloqueio da sinterização. Considerando-se que o bloqueio da sinterização ocorre durante a formação da

solução sólida, que o coeficiente de difusão depende das fases de óxido misto formadas e a observação da fase  $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$ , pode-se inferir que a causa proposta para o bloqueio da sinterização no sistema  $UO_2-Gd_2O_3$  estaria relacionada à formação de fases de baixa difusividade durante o processo de sinterização, o que reduziria a densificação e conduziria às baixas densidades observadas. Em todos esses estudos, as amostras foram preparadas segundo o método de mistura mecânica a seco, o qual utilizou pó de  $UO_2$  derivado do TCAU.

Yuda e Une [20] propuseram que a sinterabilidade do sistema  $UO_2-Gd_2O_3$  não pode ser avaliada somente do ponto de vista da difusividade dos cátions. De acordo com esses pesquisadores, os dois picos observados nas suas curvas de taxa de retração correspondem às reações entre partículas adjacentes de  $UO_2-UO_2$  (primeiro pico) e às reações entre partículas  $UO_2-Gd_2O_3$  adjacentes (segundo pico). Eles propuseram a formação de grandes poros fechados devido à diferença nas taxas de sinterização entre partículas  $UO_2-UO_2$  e partículas  $UO_2-Gd_2O_3$ , o que geraria variações volumétricas locais e não uniformes, formando-se poros. Como esses poros são formados em altas temperaturas, numa estrutura de poros já parcialmente fechada, eles são difíceis de serem eliminados no tratamento de sinterização posterior. Esse efeito seria mais intenso sob atmosfera oxidante devido à estrutura de poros já estar, nesse caso, essencialmente fechada quando os poros são formados.

Nishida e Yuda [11] também explicam a diminuição da densidade em amostras sinterizadas sob altos potenciais de oxigênio com base na formação de poros fechados. Apesar da difusividade dos íons U e Gd ser aumentada no caso de maiores potenciais de oxigênio, sob condições oxidantes de sinterização, a distância efetiva de difusão necessária para formar a solução sólida é ligeiramente aumentada devido ao efeito deletério da formação dos poros fechados, o que resulta na diminuição da densidade obtida.

Song e outros [18] concluíram que a densidade de pastilhas  $UO_2-Gd_2O_3$  sinterizadas é diminuída com o aumento do potencial de oxigênio da atmosfera de sinterização, devido à formação de poros em regiões com alta concentração de gadolínio. O retardamento da

densificação ocorre conjuntamente com a formação da solução sólida na faixa de temperatura de 1300 a 1500 °C. Enquanto prossegue a formação da solução sólida  $(U,Gd)O_2$ , novos poros seriam produzidos em locais onde originalmente existiam partículas de  $Gd_2O_3$ , como resultado da difusão direcional de íons Gd na matriz de  $UO_2$ . O atraso na densificação seria atribuído principalmente à formação desses novos poros.

Os resultados de sinterização apresentados na figura 1 e as condições experimentais da tabela 1 indicam que o método de preparação do pó misto  $UO_2-Gd_2O_3$  exerce uma importante influência na densificação obtida no processo de sinterização. Essa influência foi confirmada por meio de resultados experimentais previamente publicados, apresentados na figura 2.

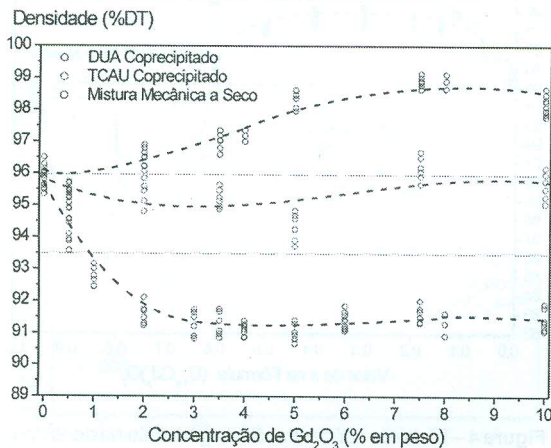


Figura 2 – Efeito do método de preparação do pó misto na densidade de pastilhas  $UO_2-Gd_2O_3$  sinterizadas.

O nível de homogeneidade da distribuição de gadolínio no pó de  $UO_2$  determina não só a densidade final obtida no processo de sinterização, como também a forma da curva de sinterização, como ilustra a figura 3. Quando a homogeneidade da distribuição de gadolínio é boa, altas densidades são obtidas na sinterização e o bloqueio não é aparente. Por outro lado, quando a homogeneidade da distribuição de gadolínio é ruim, baixas densidades são atingidas e o bloqueio é evidenciado, o qual ocorre em dois estágios [17]. O mecanismo proposto por Une e Oguma [15] e Davis e Potter [19] para explicar o comportamento da sinterização do combustível  $UO_2-Gd_2O_3$  não é consistente com os resultados apresentados nas figuras 2 e 3.

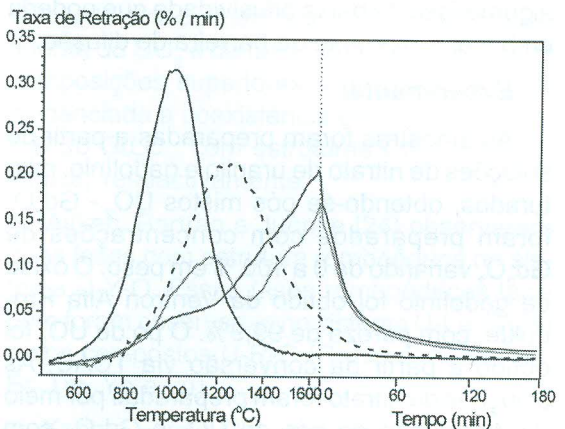
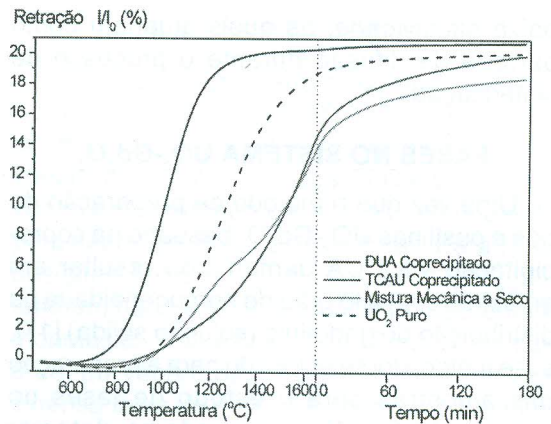


Figura 3 – Efeito do método de preparação do pó misto na sinterização de pastilhas  $UO_2-Gd_2O_3$ .

Quando a distribuição de gadolínio no combustível é boa, na forma de solução sólida (caso da rota de coprecipitação via DUA), altas densidades são obtidas e nenhum bloqueio é evidenciado. Então, o mecanismo proposto por Ho e Redford [12] parece ser válido quando a distribuição de gadolínio é suficientemente homogênea.

Por outro lado, quando a distribuição de gadolínio no combustível não é homogênea (caso da rota de mistura mecânica a seco), o bloqueio na sinterização é evidenciado e o mecanismo baseado na formação da barreira de difusão (formação de fases ricas em Gd de baixa difusividade) parece ser possível. Também, o mecanismo baseado na formação de poros durante a sinterização [11,18,20] deve ser considerado possível.

Neste trabalho, foi estudado o mecanismo baseado na formação de fases  $(U,Gd)O_2$  de

baixa difusividade, as quais atuam como barreira de difusão durante o processo de sinterização.

### FASES NO SISTEMA $UO_2$ - $Gd_2O_3$

Uma vez que o método de preparação de pós e pastilhas  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  baseado na coprecipitação via DUA demonstrou resultar em amostras com alto grau de homogeneidade na distribuição de gadolínio (solução sólida) [17], esse método foi selecionado para a preparação das amostras para o estudo de fases no sistema  $(U,Gd)O_2$  procurando-se detectar alguma fase de baixa difusividade que poderia embasar a hipótese da barreira de difusão.

#### Experimental

As amostras foram preparadas a partir de soluções de nitrato de urânio e gadolínio, misturados, obtendo-se pós mistos  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  foram preparados com concentrações de  $Gd_2O_3$  variando de 0 a 100 % em peso. O óxido de gadolínio foi obtido da Ventron Alfa Produkte, com pureza de 99,9%. O pó de  $UO_2$  foi obtido a partir da conversão via TCAU. As soluções de nitrato foram preparadas por meio da dissolução de pós de  $UO_2$  e  $Gd_2O_3$  com solução de ácido nítrico 7N. As soluções de nitrato de urânio e gadolínio foram misturadas e o DUA misto foi precipitado por meio da adição de uma solução de  $NH_4OH$  13 M (4 ml/min, 60 °C) às soluções de  $UO_2(NO_3)_2/Gd(NO_3)_3$ . O valor final do pH foi ajustado para o valor 9. Os precipitados foram filtrados a vácuo e secos em estufa a 80 °C durante 24 h. Os precipitados secos foram reduzidos a  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  num forno tubular a 650 °C sob atmosfera de  $H_2$  comercial. Os óxidos mistos foram compactados na forma de pastilhas sob pressão ajustada para obter-se densidade a verde de 50% da densidade teórica. Antes da compactação, os pós foram granulados para viabilizar a obtenção da densidade a verde requerida. As pastilhas verdes foram sinterizadas sob  $H_2$  puro a 1650 °C por 3 h. As densidades foram determinadas hidrostaticamente, utilizando-se xilol (princípio de Arquimedes).

#### Resultados e discussão

A variação das densidades obtidas após a sinterização em função da fração molar de gadolínio presente na amostra demonstra que

existem faixas de concentração de gadolínio para as quais a densidade é inequivocamente diminuída, como pode ser observado na figura 4. É observado um aumento na densidade com o aumento da concentração de  $Gd_2O_3$  até 10 % em peso, confirmando-se os resultados apresentados na figura 2. Esse aumento atinge o máximo para a composição  $(U_{0,9}Gd_{0,1})O_2$ , a partir da qual um alto nível de densificação é mantido (98 a 99 % da densidade teórica) até a composição  $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$ . Essas altas densidades podem ser explicadas pelo modelo proposto por Ho e Radford [12], no qual a presença de íons  $Gd^{3+}$  causa um aumento na difusividade catiônica, conduzindo a um aumento na sinterabilidade do  $UO_2$ .

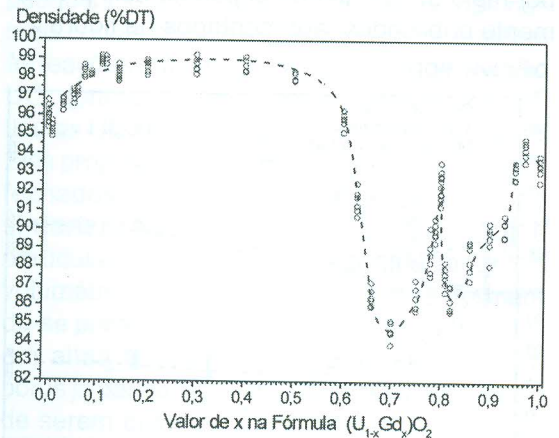


Figura 4 – Efeito da concentração de gadolínio na densidade de pastilhas  $(U,Gd)O_2$  sinterizadas preparadas por coprecipitação (solução sólida).

Quando o número de átomos de Gd ultrapassa o número de átomos de U ( $x > 0,5$ ), a densidade diminui drasticamente até atingir um valor mínimo para a composição  $(U_{0,3}Gd_{0,7})O_2$ . A partir dessa composição, observa-se um novo da sinterabilidade do sistema  $(U,Gd)O_2$ , até que um máximo é atingido para a composição  $(U_{0,2}Gd_{0,8})O_2$ , quando densidades de cerca de 93 % da densidade teórica são obtidas. Após esse pico de densificação, uma nova diminuição na sinterabilidade é observada, atingindo-se um novo mínimo para a composição  $(U_{0,18}Gd_{0,82})O_2$ , a partir do qual se eleva novamente o nível de densificação até o valor típico da densidade obtida na sinterização de pastilhas de puro  $Gd_2O_3$  (94 % da densidade teórica).

As pastilhas  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  sinterizadas foram moídas e analisadas por difração de raios-x. Os parâmetros de rede foram determinados com base nos difratogramas. A figura 5 apresenta a variação do parâmetro de rede em função da fração molar de gadolínio presente na amostra. Uma diminuição linear ocorre para composições inferiores a  $(\text{U}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{O}_2$ , seguindo a Lei de Vegard. Isso indica a presença de apenas uma fase de estrutura tipo fluorita, onde íons  $\text{Gd}^{3+}$  substituem íons  $\text{U}^{4+}$  (solução sólida). Um bom ajuste é obtido numa regressão linear, cuja reta pode ser expressa pela equação:

$$a = 0,54636 - 0,01592 \cdot x$$

onde:  $a$  é o parâmetro de rede (nm) e  $x$  é a fração molar de gadolínio.

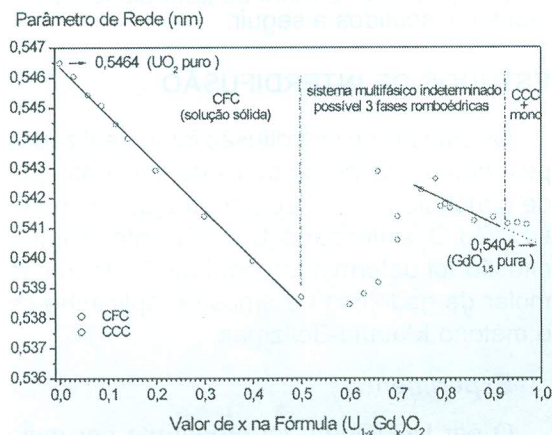


Figura 5 – Variação do parâmetro de rede da solução sólida  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  com a concentração de gadolínio.

Quando a fração molar de gadolínio ultrapassa o valor 0,5, o comportamento do parâmetro de rede da estrutura fluorita não é mais linear, o que indica o final do campo monofásico. Para composições entre  $(\text{U}_{0,25}\text{Gd}_{0,75})\text{O}_2$  e  $(\text{U}_{0,10}\text{Gd}_{0,90})\text{O}_2$ , os difratogramas indicam somente a presença da estrutura cúbica de corpo centrado, quando a tendência da diminuição linear do parâmetro de rede também pode ser observada. Contudo, nesse caso, não é possível afirmar que a Lei de Vegard é obedecida, uma vez que um bom ajuste não é obtido na regressão linear, o que indica a presença de duas ou mais fases nessa faixa de composição. Uma tentativa de ajustar uma reta aos dados experimentais resultou na equação:

$$a = 0,54809 - 0,00773 \cdot x$$

Na faixa intermediária de composição, entre  $(\text{U}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{O}_2$  e  $(\text{U}_{0,25}\text{Gd}_{0,75})\text{O}_2$  não se pode afirmar que ocorre simplesmente uma coexistência entre as fases CFC e CCC, uma vez que o parâmetro de rede não é constante para nenhuma das duas estruturas. Para composições entre  $(\text{U}_{0,25}\text{Gd}_{0,75})\text{O}_2$  e  $(\text{U}_{0,1}\text{Gd}_{0,9})\text{O}_2$  também não se pode afirmar que o sistema é monofásico com estrutura CCC, uma vez que a Lei de Vegard não é obedecida. Então, na extensa faixa de composição entre 50 e 90 % em mol de gadolínio, os dados indicam a existência de uma ou mais fases diferentes da fase fluorita do  $\text{UO}_2$  e da fase CCC do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Para composições superiores a  $(\text{U}_{0,10}\text{Gd}_{0,90})\text{O}_2$ , foi evidenciada a coexistência entre as formas C e B do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , com estruturas CCC e monoclínica, respectivamente.

Aitken, Bartran e Juenke [24] observaram duas fases com estrutura romboédrica no sistema U-Y-O. Essas fases romboédricas também foram observadas no sistema U-La-O [25] e nos compostos U-R-O (R=Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Tm, Yb e Lu).

Kang e Eyring [26] observaram que os óxidos de terras raras que podem apresentar as valências +3 e +4 (sistemas R-O, com R=Ce, Pr e Tb), exibem estruturas fluorita deficientes em oxigênio. Dentre eles, a composição  $\text{R}_7\text{O}_{12}$  possui a mesma estrutura romboédrica observada no sistema U-Y-O. Esses pesquisadores propõem a construção de estruturas cristalinas de um grupo de compostos no sistema R-O por meio da montagem de módulos que são células unitárias da estrutura fluorita com vacâncias de oxigênio em situadas em diferentes posições da célula [27]. A fase  $\text{R}_7\text{O}_{12}$  possui a mesma estrutura romboédrica da fase  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$ .

A observação experimental das fases construídas segundo a metodologia proposta por Kang e Eyring indica que deve existir uma série extensiva de fases com estrutura baseada na estrutura fluorita com vacâncias de oxigênio distribuídas de diferentes formas. Essa é uma importante conclusão, uma vez que fases isoestruturais às fases observadas por Kang e Eyring no sistema R-O devem provavelmente existir no sistema U-Gd-O, o qual contém íons  $\text{U}^{4+}$  e íons  $\text{Gd}^{3+}$ , correspondendo às valências +4 e +3 dos óxidos de terras raras.

Muitos pesquisadores concordam que a estequiometria no sistema  $(U,Gd)O_2$  permanece próxima a 2 até a concentração de 40 % em mol de  $Gd_2O_3$  [9,28,29,30]. A ocorrência de ligeira hipostequiometria também tem sido observada. A partir de 40 % em mol de  $Gd_2O_3$ , Beals e Handwerk [28] observaram uma consistente diminuição da razão O/M com o aumento da fração molar de gadolínio, até que o valor 1,5 é atingido no caso do  $Gd_2O_3$  puro. Com base na literatura, pode ser considerado que quando cátions  $Gd^{3+}$  são incorporados na estrutura fluorita, cátions  $U^{4+}$  são oxidados para compensação de carga. De acordo com Ohmich e outros [30], a formação de uma pequena proporção de vacâncias de oxigênio também deve ocorrer, provavelmente distribuídas aleatoriamente na estrutura cristalina da solução sólida, o que é evidenciado pela hipostequiometria. Esse mecanismo, o qual seria o modelo 3 proposto por Ho e Radford [12], poderia ser considerado válido para concentrações de  $Gd_2O_3$  de até 50 % em mol. Acima dessa concentração, seria dado início à formação sistemática de vacâncias de oxigênio para compensação de carga. Quando o número de vacâncias atinge um valor crítico, elas se rearranjam para formar novas fases que seriam isoestruturais às observadas por Kang e Eyring no sistema R-O. A fase romboédrica provavelmente seria uma delas. Com o aumento contínuo de vacâncias de oxigênio, a estrutura cristalina se desenvolve até que seja obtida a estrutura CCC do  $Gd_2O_3$ , onde estão presentes 16 vacâncias de oxigênio.

O início da diminuição da sinterabilidade no sistema  $UO_2-Gd_2O_3$  corresponde ao final da região monofásica, correspondente à composição  $(U_{0,5}Gd_{0,5})O_2$ . Isso também corresponde ao início da formação sistemática de vacâncias de oxigênio, evidenciada pela diminuição da razão O/M, a qual é aproximadamente constante até essa composição [28]. Apesar de novas fases  $(U,Gd)O_2$  não terem sido diretamente observadas neste trabalho, os resultados obtidos dão suporte à proposição de que podem ocorrer uma ou mais fases  $(U,Gd)O_2$  com estrutura cristalina diferente da estrutura fluorita do  $UO_2$ . Uma delas muito provavelmente seria a fase romboédrica observada no sistema U-Y-O. Essa complexa estrutura de fases seria responsável pela diminuição da

difusividade catiônica do sistema, conduzindo à diminuição da sinterabilidade. A presença de alguma fase com boa difusividade (não detectada diretamente neste trabalho) seria responsável pela forma da curva apresentada na figura 4, a qual revela boa sinterabilidade para a composição  $(U_{0,2}Gd_{0,8})O_2$ .

Os resultados experimentais apresentados na figura 4, em conjunto com as evidências recolhidas da literatura, dão suporte à hipótese da barreira de difusão. Contudo, nada pode ser afirmado sobre a dependência do coeficiente de interdifusão no sistema  $UO_2-Gd_2O_3$  em função da concentração de gadolínio, o que determina, em última instância, a sinterabilidade do sistema. Com o objetivo de complementar o embasamento da hipótese, foi realizado um estudo de interdifusão no sistema  $UO_2-Gd_2O_3$ , cujos resultados estão apresentados e discutidos a seguir.

## ESTUDOS DE INTERDIFUSÃO

Os estudos de interdifusão foram realizados pela determinação de perfis de concentração de gadolínio (curves de penetração) num par  $UO_2/Gd_2O_3$  sinterizado. O coeficiente de interdifusão foi determinado em função da fração molar de gadolínio na amostra, aplicando-se o método Matano-Boltzman.

### Experimental

O par  $UO_2/Gd_2O_3$  foi preparado por meio da compactação simultânea dos pós de  $UO_2$  e  $Gd_2O_3$ . Inicialmente, a cavidade da matriz foi preenchida com pó de  $Gd_2O_3$ , o qual foi pré-compactado sob baixa pressão. Depois disso, o pó de  $UO_2$  foi introduzido na cavidade da matriz e o par foi compactado na forma de um corpo sólido com densidade aproximada 50 % da densidade teórica. O par foi sinterizado a 1650 °C por 3 horas. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min e a atmosfera de sinterização foi  $H_2$  puro. O corpo sinterizado obtido foi cortado na sua direção longitudinal, perpendicular à interface. A superfície foi polida aplicando-se as técnicas convencionais de metalografia.

Em três posições diferentes da amostra, em linhas perpendiculares à interface  $UO_2/Gd_2O_3$ , foram realizadas análises de concentração de gadolínio por meio de WDS, em pontos espaçados 0,5 µm entre si. A precisão na determi-

nação da concentração de gadolínio foi estimada ser de 0,1%. A partir das curvas de penetração, foi determinado o coeficiente de interdifusão por meio de integração gráfica aplicando-se o método de Matano-Boltzmann.

### Resultados e discussão

A figura 6 apresenta uma micrografia eletrônica ilustrando a interface  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Em geral, foi observada a presença de um vazio entre as fases, com largura entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ . As concentrações de urânio (vermelho) e gadolínio (verde) foram determinadas ao longo da linha indicada na figura 6. Os perfis de concentração indicaram uma penetração de aproximadamente 16  $\mu\text{m}$  após sinterização por 3 horas a 1650°C. A penetração de gadolínio na fase  $\text{UO}_2$  é sensivelmente maior que a penetração do urânio na fase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (maior que 2/3 da distância total de interpenetração).

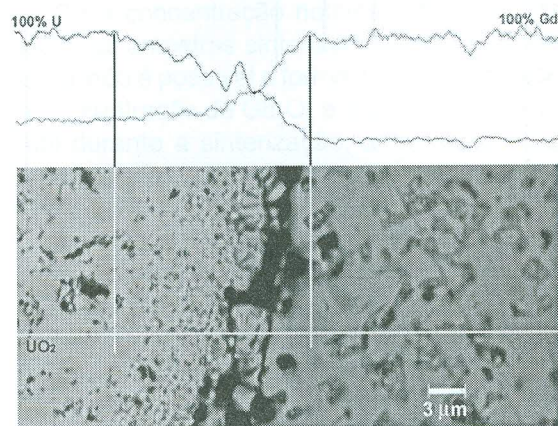


Figura 6 – Micrografia eletrônica de varredura ilustrando a interface  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

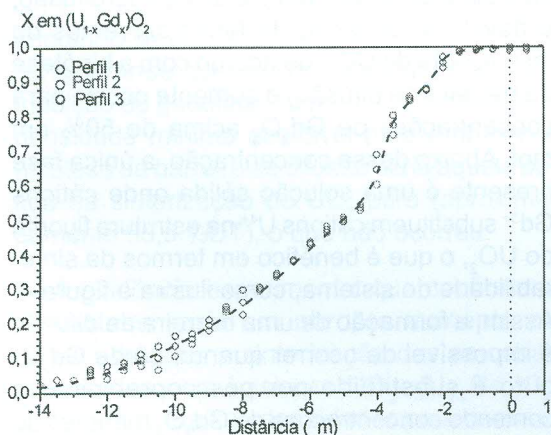


Figura 7 – Perfis de concentração transversais à interface  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Os pontos experimentais obtidos nas três seções transversais estão apresentados na figura 7. Uma vez construída a curva de penetração, o coeficiente de interdifusão no sistema  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  foi calculado em função da fração molar de gadolínio aplicando a análise de dados proposta por Matano [31].

Os coeficientes de interdifusão calculados estão apresentados na figura 8. A característica mais importante desta curva é a abrupta queda do coeficiente de interdifusão observada para concentrações de gadolínio superiores a 50% em mol. Também é interessante notar o aumento do valor do coeficiente de interdifusão para a concentração de gadolínio ao redor de 80% em mol. Esses resultados concordam com os resultados apresentados na figura 4, vista a similaridade da aparência das curvas.

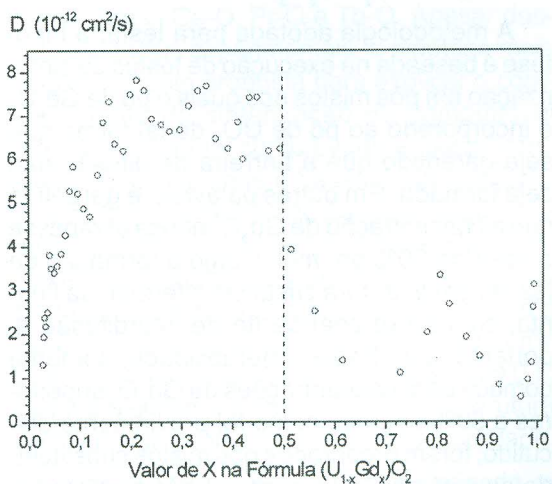


Figura 8 – Coeficiente de interdifusão em função da fração molar de gadolínio presente na amostra.

Observando os resultados obtidos, é conclusivo que a sinterabilidade do  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  diminui drasticamente a partir da composição  $(\text{U}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{O}_2$  devido à também drástica diminuição do coeficiente de interdifusão no sistema observado a partir dessa composição.

### TESTE DA HIPÓTESE

Os resultados apresentados nas seções anteriores dão base à hipótese da barreira de difusão. A sinterabilidade do sistema diminui drasticamente para concentrações de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  superiores a 50% em mol, como inequívoca-

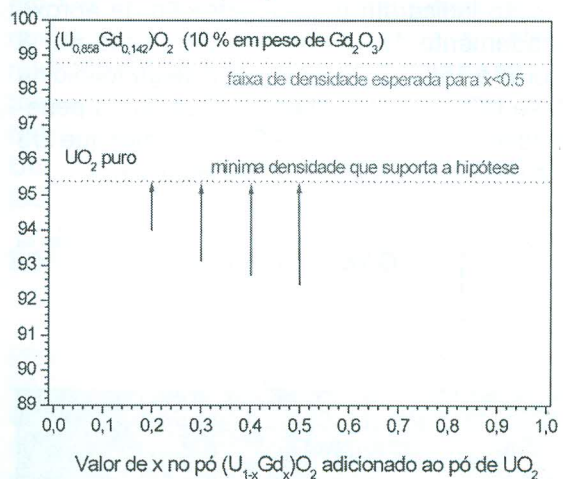
mente ilustra a figura 4. Os resultados indicam que a causa para a diminuição da sinterabilidade está relacionada à abrupta queda do coeficiente de interdifusão para concentrações de  $Gd_2O_3$ , superiores a 50% em mol, como ilustra a figura 8. Apesar de não terem sido observadas diretamente, outras fases não identificadas, com estrutura cristalina diferente da estrutura tipo fluorita do  $UO_2$ , provavelmente existem para concentrações de  $Gd_2O_3$  superiores a 50% em mol, como indica a variação do parâmetro de rede mostrado na figura 5. Essa observação é reforçada pela identificação de uma série de fases nos sistemas (Ce, Pr, Tb)-O, as quais possuem a mesma estrutura cristalina das fases ainda não identificadas no sistema U-Gd-O, uma vez que o modelo aplicado para a construção dessas fases nos óxidos de terras raras é inteiramente aplicável ao sistema  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ .

A metodologia adotada para testar a hipótese é baseada na execução de testes de sinterização em pós mistos nos quais o pó de  $Gd_2O_3$  é incorporado ao pó de  $UO_2$  de tal forma que seja garantido que a barreira de difusão não seja formada. Em outras palavras, é garantido que a concentração de  $Gd_2O_3$  nunca ultrapasse o valor de 50% em mol. Como a formação de fases com estrutura cristalina diferente da fluorita, com baixo coeficiente de interdifusão e, portanto, com baixa sinterabilidade, somente começa para concentrações de  $Gd_2O_3$  superiores a 50% em mol, como foi previamente discutido, foram preparados pós mistos substituindo-se o pó de  $Gd_2O_3$  puro por pós preparados por coprecipitação contendo sempre concentração de  $Gd_2O_3$  inferior a 50% em mol. Nesse caso, não é possível a formação de fases com concentração de  $Gd_2O_3$  superior a 50% em mol durante a solubilização do gadolínio no processo de sinterização, sendo, portanto, impossível ocorrer a barreira de difusão. De acordo com os resultados apresentados na figura 4, esse novo pó misto apresenta uma sinterabilidade superior à do  $UO_2$  puro, uma vez que a presença de gadolínio em concentração abaixo de 50% em mol na estrutura fluorita do  $UO_2$  favorece o processo de sinterização.

Pós obtidos pelo método de coprecipitação via DUA, os quais possuem boa homogeneidade, foram misturados mecanicamente com pó de  $UO_2$  puro. Pós coprecipitados com com-

posições de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% em mol de  $Gd_2O_3$  foram adicionados a pós de  $UO_2$  de modo a sempre obter a concentração equivalente a 10% em peso de  $Gd_2O_3$  (ou 14,2% em mol) na amostra. As amostras foram compactadas e sinterizadas rigorosamente sob as mesmas condições usadas previamente (1650°C por 3 horas sob atmosfera de  $H_2$ ). Após a sinterização, as densidades foram determinadas hidrostáticamente usando-se xilol (princípio de Arquimedes). Os resultados estão apresentados na figura 9.

Densidade Sinterizada (%DT)



**Figura 9** – Níveis de densificação observados na sinterização de pastilhas  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  preparadas por mistura mecânica usando pós mistos  $(U_{1-x}Gd_x)O_2$  coprecipitados.

Como mencionado previamente, a diminuição da sinterabilidade no sistema  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ , ou a diminuição do coeficiente de interdifusão, é devida à formação de fases diferentes da fase fluorita do  $UO_2$  (de acordo com a hipótese da barreira de difusão) e somente ocorre para concentrações de  $Gd_2O_3$  acima de 50% em mol. Abaixo dessa concentração, a única fase presente é uma solução sólida onde cátions  $Gd^{3+}$  substituem cátions  $U^{4+}$  na estrutura fluorita do  $UO_2$ , o que é benéfico em termos da sinterabilidade do sistema, como ilustra a figura 4. Assim, a formação de uma barreira de difusão é impossível de ocorrer quando pó de  $Gd_2O_3$  puro é substituído por pós coprecipitados contendo concentrações de  $Gd_2O_3$  menores do que 50% em mol, na preparação de óxidos mistos por mistura mecânica. Nesse caso, fica

impossibilitada a ocorrência de áreas onde a concentração de gadolínio exceda 50 % em mol e, por esse motivo, torna-se impossível a formação de fases de baixa difusividade que poderiam atuar como uma barreira de difusão. Nessa condição, a presença de gadolínio deveria necessariamente aumentar a sinterabilidade do sistema, mesmo quando é adicionada pelo método de mistura mecânica. A densidade esperada após a sinterização seria aquela observada na sinterização do pó obtido por coprecipitação contendo 10% em peso de  $Gd_2O_3$  (ou 14,2% em mol). Com base na hipótese da barreira de difusão, a densidade mínima aceitável nas amostras sinterizadas seria aquela correspondente ao  $UO_2$  puro (indicada na figura 9), supondo-se que a presença de gadolínio não afete a sinterabilidade do  $UO_2$ . Os resultados apresentados na figura 9 tornam inaceitável a hipótese da barreira de difusão.

Se a concentração nominal de  $Gd_2O_3$  em todas as amostras sinterizadas é de 10 % em peso, não é possível a formação de áreas onde a concentração de  $Gd_2O_3$  é superior a 50% em mol durante a sinterização, uma vez que as amostras foram preparadas com pós mistos coprecipitados com concentração inferior a essa concentração. Como os coeficientes de interdifusão permanecem num nível constante entre as frações molares de gadolínio variando entre 0,2 a 0,5 (ver figura 8), entre  $6$  e  $8 \times 10^{-12}$   $cm^2/s$ , a densidade final esperada após a sinterização das amostras preparadas para este teste deveria ser compatível com o nível de densidade observado na sinterização das amostras obtidas por coprecipitação, contendo 10% em peso de  $Gd_2O_3$  (aproximadamente 98 %DT). Mesmo adotando-se uma hipótese extrema, que seria considerar-se que não ocorre nenhuma redistribuição de gadolínio durante a sinterização, a densidade mínima aceitável para embasar a hipótese da barreira de difusão seria aquela obtida na sinterização do  $UO_2$  puro (aproximadamente 95,5 %DT), o que não ocorreu.

A evidência experimental que confirmaria a hipótese seria um abrupto aumento na densidade após a sinterização das amostras preparadas com misturas  $UO_2 - (U_{1-x}Gd_x)O_2$ , com  $X = 0,5$ . Baixas densidades poderiam ser observadas apenas para valores de  $X$  supe-

riores a 0,5, uma vez que, nesse caso, seria possível a formação de fases com baixa difusividade.

Consequentemente, com base nos resultados experimentais obtidos no teste da hipótese, a formação de uma barreira de difusão para explicar o comportamento da sinterização de pastilhas combustíveis de  $UO_2-Gd_2O_3$  deve ser rejeitada como sendo um possível mecanismo.

## CONCLUSÕES

A presença de fases com estruturas cristalinas diferentes da estrutura tipo fluorita do  $UO_2$  foi indiretamente detectada. Essas fases possuem baixa difusividade e ocorrem quando a fração molar de gadolínio ultrapassa o valor de 0,5. Essas fases não puderam ser identificadas neste trabalho, mas elas devem ser isoestruturais às fases recentemente identificadas nos sistemas Ce-O, Pr-O e Tb-O. Apesar dessas evidências experimentais, a hipótese mais frequentemente proposta para explicar o comportamento da sinterização do combustível  $UO_2-Gd_2O_3$  não foi comprovada experimentalmente. Essa hipótese é baseada na formação de uma barreira de difusão ao redor de aglomerados de  $Gd_2O_3$  devido à formação de fases de baixa difusividade ricas em gadolínio. O bloqueio na sinterização ocorre mesmo quando a fração molar de gadolínio adicionado na forma de solução sólida  $(U,Gd)O_2$  é menor do que 0,5, quando o sistema é monofásico com estrutura cristalina tipo fluorita e possui alta difusividade.

Outra hipótese está sendo investigada, a qual é baseada na formação de poros estáveis durante a sinterização, devido à significativa diferença nos coeficientes de interdifusão do gadolínio no  $UO_2$  e do urânio no  $Gd_2O_3$  (efeito Kirkendall). Os resultados e a conclusão dessa investigação serão publicados na segunda parte deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CTMSP (Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo) pela permissão no uso de suas facilidades. Os autores também desejam expressar seus sinceros agradecimentos à equipe do Laboratório de Materiais Nucleares do CTMSP pela ajuda prestada no decorrer deste estudo.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. BÖHM, H. D. KIEHLMANN, A. NEUFERT and M. PEEHS, *Kerntechnik* 50, n. 4 (1987), p. 234.
- [2] E. HELLSTRAND, *Trans. Am. Nucl. Soc.* 40 (1982), p. 181.
- [3] F. B. STRAND, L. A. NIELSEN and R. G. GRUMMER, *Trans. Am. Nucl. Soc.* 40 (1982), p. 194.
- [4] S. G. BRANDBERG, *Nuclear Technology* 18 (1973), p. 177.
- [5] H. ASSMANN and M. BECKER, *Trans. Am. Nucl. Soc.* 31 (1979), p. 147.
- [6] H. ASSMANN AND W. DÖRR, *Materials Science Monographs* n. 16 (1983), p. 707.
- [7] R. MANZEL and W. DÖRR, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59, n. 6 (1980), p. 601.
- [8] H. ASSMANN, M. PEEHS AND H. ROEPENACK, *J. Nucl. Mater.* 153 (1988), p. 115.
- [9] S. FUKUSHIMA, T. OHMICH, A. MAEDA AND H. WATANABE, *J. Nucl. Mater.* 105 (1982), p. 201.
- [10] M. HIRAI, *J. Nucl. Mater.* 173 (1990), p. 247.
- [11] T. NISHIDA and R. YUDA, In: *Proc. of a Technical Committee meeting, Vienna, 1998*, p. 73. IAEA-TECDOC—1036.
- [12] S. M. HO AND K. C. RADFORD, *Nuclear Technology* 73 (1973), p. 350.
- [13] J. E. LITTLECHILD, G. G. BUTTLER and G. W. LESTER, In: *Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Performance, London, 1973*, p. 65.1.
- [14] H. C. AGUEDA, A. D. HEREDIA, D. C. AMAYA, M. E. STERBA AND D. RUSSO, In: *Proc. 5 General Congress on Nuclear Energy, v. 2, Rio de Janeiro, 1994*. p. 567.
- [15] K. UNE AND M. OGUMA, *J. Nucl. Mater.* 131 (1985), p. 88.
- [16] H. G. RIELLA, M. DURAZZO, M. HIRATA, R. A. NOGUEIRA, *J. Nucl. Mater.* 178 (1991), p. 204.
- [17] M. DURAZZO, H. G. RIELLA. *Key Eng. Mat.* 189-191 (2001), p. 60.
- [18] K. W. SONG, K. S. KIM, J. H. YANG, K. W. KANG, Y. H. JUNG. *J. Nucl. Mater.* 288 (2001), p. 92.
- [19] H. H. DAVIS, R. A. POTTER, *Processing of Crystalline Ceramics. Materials Science Research*, v. 11, 1978. p. 515.
- [20] R. YUDA, K. UNE. *J. Nucl. Mater.* 178 (1991), p. 195.
- [21] T. WADA, K. NORO; K. TSUKUI, In: *Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Performance, London, 1973*, p. 63.1.
- [22] C. MIYAKE, M. KANAMARU and S. IMOTO, *J. Nucl. Mater.* 137 (1986), p. 256.
- [23] M. PEEHS, W. DÖRR, G. GRADEL and G. MAIER. *J. Nucl. Mater.* 106 (1982), p. 221.
- [24] E. A. AITKEN, S. F. BARTRAM and E. F. JUENKE. *Inorg. Chem.* 3, n. 7 (1964), p. 959.
- [25] K. A. GSCHNEIDER JR. and L. EYRING. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Non-Metallic compounds-I*, v. 3. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam. 1979, p. 444.
- [26] Z. C. KANG and L. EYRING. *Journal of Alloys and Compounds* 249 (1997), p. 206.
- [27] Z. C. KANG and L. EYRING. *Journal of Alloys and Compounds* 275-277 (1998), p. 30.
- [28] R. J. BEALS AND J. H. HANDWERK. *J. Am. Ceram. Soc.* 48, n. 5 (1965), p. 271.
- [29] K. UNE and M. OGUMA. *J. Nucl. Mat.* 110 (1982), p. 215.
- [30] T. OHMICH, S. FUKUSHIMA, A. MAEDA and H. WATANABE. *J. Nucl. Mat.* 102 (1981), p. 40.
- [31] C. MATANO. *Japanese Journal of Physics* 8, n.3 (1933), p. 109.
- [32] A. LOOSE, R. ILIC, V. MARINKOVIC, A. TRKOV. In: *Proc. of an International Symposium on Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization, Vienna, 1987*, p. 578. IAEA-SM-288/36P.