

MLR. RR--10

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ESTRUTURAL E CINÉTICA DE
OXIDAÇÃO DE DIÓXIDO DE URÂNIO, POR DIFRATOMETRIA DE
RAIOS-X EM ALTA-TEMPERATURA**

Silvio Rainho Teixeira

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para obtenção
do grau de "Mestre-Área Tecnologia Nuclear"

Orientador: Dr. KENGO IMAKUMA

**São Paulo
1981**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ESTRUTURAL E CINÉTICA DE
OXIDAÇÃO DE DIÓXIDO DE URÂNIO, POR DIFRATOMETRIA DE
RAIOS-X EM ALTA-TEMPERATURA

SILVIO RAINHO TEIXEIRA

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para obtenção
do grau de "Mestre-Área Tecnologia Nuclear"

Orientador: Dr. KENGO IMAKUMA



SÃO PAULO

1981

AGRADECIMENTOS

Dr. Kengo Imakuma	Orientador
Dr. Claudio Rodrigues	Gerente da APE
Prof. Hennani A.L. de Amorim	Superintendente do IPEN
Dr. Clauer T. de Freitas	Gerente do CMN
Dr. Reginaldo Muccillo	CMN
Raimundo C. Nunes	CMN
M.Sc. Antonio Gouveia	CPD
Agnes K. Nagamine	CPD
M.Sc. Cibele B. Zamboni	CFN
Dr. Spero P. Morato	APE
M.Sc. Arlete Cassanho	APE
M.Sc. Luiz C. de P. Reino	APE
M.Sc. Maria Inês Costa	APE
Eguiberto Galego	APE

PRONUCLEAR

Aos Amigos

Meus sinceros agradecimentos
pela amizade, incentivo e
colaboração.

aos meus pais, João e Maria
aos meus irmãos, Sérgio e Família,
Sidney e Família
e todos

à minha esposa, Zélio

aos meus filhos, Mariana (in memoriam) e
Izabela

SUMÁRIO

	PÁGINA
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO I	
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Revisão bibliográfica	2
1.2. Objetivos	5
CAPÍTULO II	
2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	6
2.1. Difractometria de pó	6
2.2. Análise quantitativa	10
CAPÍTULO III	
3. SISTEMA URÂNIO-OXIGÊNIO	13
3.1. Diagrama de fases	14
3.1.1. A fase U_7O_8	14
3.1.2. A fase U_3O_7	16
3.2. Oxidação	17
3.3. Estrutura cristalina	19
3.3.1. Estrutura do dióxido de urânio	21
3.3.2. Estrutura dos óxidos não estequiométricos	23
CAPÍTULO IV	
4. PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1. Preparação de amostras	26
4.2. Instrumental	28

	PÁGINA
4.3. Condições experimentais	31
4.3.1. Série TA	34
4.3.2. Série TB	35
4.3.3. Temperatura ambiente	36
CAPÍTULO V	
5. DADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Série TA	37
5.2. Série TB	49
5.3. Temperatura ambiente	68
CAPÍTULO VI	
6. CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ESTRUTURAL E CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE DÍÓXIDO DE URÂNIO, POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE ALTA TEMPERATURA

RESUMO

Foi estudado o comportamento estrutural do UO_2 (placas sinterizadas), quando aquecido em atmosfera inerte com baixa concentração de oxigênio (-140 ppm); utilizando a técnica de difratometria de raios-X.

Em temperaturas maiores que $165^\circ C$ foi determinado o coeficiente de expansão térmica do $UO_{2,05}$: $10,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$. Nas temperaturas de 170 , 235 e 275° , foram acompanhadas as transformações estruturais devido à oxidação. A oxidação isotérmica do UO_2 até a composição U_3O_7 , se processa de forma parabólica e a difusão de oxigênio, através da camada produto (U_4O_9), é o processo controlando a velocidade de oxidação. As fases observadas foram: UO_2 (cúbico) — U_4O_9 (cúbico) — U_3O_7 (tetragonal). Foram determinadas diferentes energias de ativação de oxidação, para diferentes famílias de planos cristalográficos (hkl), indicando uma ocupação preferencial dos átomos de oxigênio (intersticiais), dentro da estrutura do UO_2 . (Autor)

CRYSTALLOGRAPHIC AND OXIDATION KINETIC STUDY OF URANIUM DIOXIDE BY HIGH TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTOMETRY

ABSTRACT

The structural behavior of UO_2 sintered plates was studied as a function of temperature by X-ray diffractometry. All the experiments were carried out under an inert atmosphere with low oxygen content (~140 ppm).

The thermal expansion coefficient of $\text{UO}_{2,05}$ was found to be $10,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for temperatures above 165°C . Structural transformations during oxidation were observed at $170,235$ and 275°C . The isothermal oxidation of UO_2 to U_3O_7 follows a parabolic form and the diffusion of oxygen through the product layer U_4O_9 is the mechanism controlling the oxidation rate. The phases observed were UO_2 (cubic) — U_4O_9 (cubic) — U_3O_7 (tetragonal). Activation energies of oxidation were found for different crystallographic planes (hkl). From this one can conclude that there is a preferential occupation of interstitial oxygen within the UO_2 structure. (Author)

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
FIGURA 2.1. Dedução da equação de Bragg	07
FIGURA 2.2. Geometria do Goniômetro SG-8	08
FIGURA 2.3. Perfil de difração , teórico, para óxidos não estequiométrico (A), ou partículas com 2 fases (B)	12
FIGURA 3.1. Diagrama de fases do sistema urânio-oxigênio (a) apresentado por Naito e Kamegashira ¹⁸ (1976) e (b) por Gordfunke ⁶ 1969	15
FIGURA 3.2. Comportamento do parâmetro de rede em função da razão O/U ¹⁸ : (1) Suzuki e colaboradores ²⁵ , (2) Young e colaboradores ²⁵ , (3) Perio ¹⁸ e (4) Matsui e Naito ¹⁶	20
FIGURA 3.3. Estrutura do UO ₂	22
FIGURA 3.4. Estrutura cristalina do UO _{2+x} proposta por Willis ^{8,12,18} . Os oxigênios normais em A e B, no UO ₂ , são substituídos por oxigênios intersticiais O' em C e D e por O" em E (2:1:2) ou em E e F (2:2:2)	25
FIGURA 4.1. Porta amostra da câmara de alta temperatura	29
FIGURA 4.2. Goniômetro SG-8, câmara de alta temperatura instalada e gerador de raios-X	29
FIGURA 4.3. Câmara de alta temperatura desmontada	30

	PÁGINA
FIGURA 4.4. Controlador de temperatura (à direita), sistema step-scan (em baixo) e diagramas comum e step-scan (acima)	30
FIGURA 4.5. Diagrama do controlador de temperatura	32
FIGURA 4.6. Câmara de Guinier-Hågg	33
FIGURA 5.1. Variação do parâmetro de rede, do UO_{2+x} , com a temperatura	40
FIGURA 5.2. Comportamento da reflexão β -311, durante a oxidação (série TA-3)	43
FIGURA 5.3. Comportamento da reflexão β -220, durante a oxidação (série TA-3)	44
FIGURA 5.4. Amostra-A sem tratamento térmico (simetria cúbica)	45
FIGURA 5.5. Amostra-A após tratamento térmico (série TA-1)	46
FIGURA 5.6. Amostra-A após tratamento térmico (série TA-2)	47
FIGURA 5.7. Amostra-A após tratamento térmico, apresentando simetria tetragonal (série TA-3)	48
FIGURA 5.8. Curvas de taxa de oxidação do UO_{2+x} até U_4O_9	57
FIGURA 5.9. Comportamento da reflexão β -111, durante a oxidação a $170^{\circ}C$	61
FIGURA 5.10. Gráficos da constante de taxa (K) e da energia de ativação, para a reflexão β -311	64
FIGURA 5.11. Gráficos da constante de taxa (K) e da ener	

	PÁGINA
gia de ativação, para a reflexão α -200	65
FIGURA 5.12. Comportamento da reflexão α -200, durante a oxidação a 235°C	67
FIGURA 5.13. Comportamento da reflexão β -311, durante a oxidação a 235°C	67
FIGURA 5.14. Comportamentos diferentes das reflexões β -311 e α -200, para a mesma temperatura e tempos de oxidação	68
FIGURA 5.15. Gráfico da variação da intensidade (cps) das fases UO_2 e U_4O_9 , em função do tempo de oxidação, para as reflexões α -200 e β -311 ..	70
FIGURA 5.16. Comportamento do parâmetro de rede, das duas fases, em função do tempo de oxidação (reflexão β -311)	71
FIGURA 5.17. Estado inicial e final da reflexão β -311, a temperatura ambiente (série B1).....	72

LISTA DE TABELAS

		PÁGINA
TABELA 3.1.	Coefficiente de expansão térmica linear para o UO_2 sinterizado ^{4,12}	19
TABELA 3.2.	Parâmetro de rede do UO_2 , em Angstrom, obtido por vários autores ¹²²	27
TABELA 4.1.	Preparação das amostras	27
TABELA 4.2.	Análise química das impurezas presentes nas amostras de UO_2 , pela técnica de espectroscopia de emissão	27
TABELA 4.3.	Especificações do gás argônio-U	33
TABELA 4.4.	Condições experimentais da série TA-1	34
TABELA 4.5.	Condições experimentais da série TA-2	35
TABELA 4.6.	Condições experimentais da série TB	36
TABELA 5.1.	Comportamento de algumas reflexões em função da temperatura, série TA-1	37
TABELA 5.2.	Comportamento de algumas reflexões em função da temperatura, série TA-2	38
TABELA 5.3.	Parâmetros de rede da amostra-1, para diferentes temperaturas	38
TABELA 5.4.	Parâmetros de rede da amostra-1 e obtidos por Gronvold ¹⁰	39

	PÁGINA
TABELA 5.5. Resultados apresentados pelo programa ANA CRON: série B-1 (235°C) reflexão β -311	50
TABELA 5.6. Série B-1 (235°C) reflexão α -200	51
TABELA 5.7. Série B-2 (170°C) reflexão β -311	52
TABELA 5.8. Série B-2 (170°C) reflexão α -200	53
TABELA 5.9. Série B-3 (275°C) reflexão β -311	54
TABELA 5.10. Série B-3 (275°C) reflexão α -200	55
TABELA 5.11. Dados obtidos na série TB, reflexão β -311..	59
TABELA 5.12. Dados obtidos na série TB, reflexão α -200..	60
TABELA 5.13. Constantes de taxa, para os casos conside rados, (reflexão β -311)	62
TABELA 5.14. Constantes de taxa, para os casos conside rados, (reflexão α -200)	62
TABELA 5.15. Energias de ativação para as reflexões β -311 e α -200	63
TABELA 5.16. Energias de ativação de oxidação obtidas por diversos autores	66
TABELA 5.17. Resultado dos diagramas de Guinier, da amo stra B-1 (235°C) antes e após a oxidação ...	73

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de urânio é atualmente muito usado como combustível nuclear. O alto ponto de fusão e estabilidade sob irradiação desse material cerâmico, favorece sua utilização para esse fim. As propriedades e comportamento desses materiais em altas temperaturas, as quais influenciam fortemente o comportamento de um reator nuclear de potência, têm sido matéria de muito estudo.

Uma de suas propriedades, quando sujeito a altas temperaturas, é tornar-se não estequiométrico, alterando significativamente suas propriedades físicas e químicas, com a extensão do desvio da estequiometria. Como a estrutura do material varia continuamente com sua composição, uma forma de estudar a estequiometria e propriedades desses óxidos seria observando suas mudanças estruturais quando defeitos, tais como excesso de oxigênio, são adicionados ao material.

O conhecimento da estrutura atômica das fases não estequiométricas é importante na interpretação do comportamento termodinâmico desses óxidos e, também, na determinação da relação entre suas propriedades de transporte (por exemplo a condutividade térmica), com a razão oxigênio-metal (O/U).

Apesar dos recentes avanços e inúmeros trabalhos realizados, ainda existem propriedades e comportamentos, desses materiais, que não são totalmente conhecidos.

1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os trabalhos encontrados na literatura sobre oxidação, estequiometria e transformação de fases, utilizando a difração de raio-X como uma das técnicas, apresentam variadas formas de obtenção da amostra e procedimento experimental. Dentre eles serão destacados alguns que foram considerados como básicos para a realização deste:

Gronvold ¹⁰ (1955), estudou por difração de raios-X, em altas temperaturas, os óxidos de urânio na região de composição $UO_2-U_3O_8$. Suas amostras de composição intermediária foram obtidas misturando-se quantidades definidas, em peso, de UO_2 e U_3O_8 em pó, que foram cozidos ("annealed") dentro de tubos de quartzo evacuados e lacrados, a $800^\circ C$.

Em seu trabalho, além das fases UO_{2+x} e U_4O_9 , Gronvold observou uma nova fase tetragonal de composição aproximada $UO_{2,40}$ e apresentou uma discussão sobre sua composição, que em outros trabalhos foi definida como existindo na região $UO_{2,20}-UO_{2,30}$. Foi determinado o coeficiente de expansão térmica do UO_{2+x} para várias composições. Também foi concluído que relações de fase em altas temperaturas não podem ser deduzidas de amostras resfriadas rapidamente ("quenched") e estudadas à temperatura ambiente.

Aronson, Roof e Belle ² (1956), estudaram a cinética de oxidação do dióxido de urânio na faixa de composição $UO_2-U_3O_8$, em ar seco e em oxigênio, nas temperaturas de 160 até $350^\circ C$. Os dados de cinética foram obtidos analisando-se o ganho em peso da amostra durante a oxidação, e os dados de difração de raios-X permitiram determinar qual o mecanismo de oxidação que atuou. Foi observado que a oxidação se processa em dois passos, o primeiro até a formação de um óxido tetragonal de composição aproximada $UO_{2,34}$ e no segundo esse óxido tetragonal se converte em um óxido ortorrômbico, U_3O_8 . Eles obtiveram uma expressão para o coeficiente de difusão e a energia de ativação do processo ($26,3+1,5$ kcal/mole).

Hoekstra, Santoro e Siegel ¹¹ (1960), analisaram a oxidação do UO_2 e U_4O_9 em baixa temperatura ($< 300^\circ C$). Observaram que as medidas de difração utilizando filmes poderiam fornecer conclusões errôneas, sendo necessário usar o difratômetro para distinguir algumas linhas múltiplas não observadas nos filmes. Em temperaturas menores que $160^\circ C$, a região cúbica UO_{2+x} é, na verdade, uma região difásica composta de UO_2 original e uma fase tetragonal com $c/a = 0,989$, onde $c=5,40 \text{ \AA}$. Acima dessa temperatura tem-se uma mis

tura de duas fases cúbicas UO_{2+x} e U_4O_9 . Os dados de cinética indicaram que esta reação é controlada pela difusão, e na oxidação do U_4O_9 não foi detectada a fase $\alpha-U_3O_7$, sendo formada gradualmente uma fase com $c/a = 1,016$. Além da fase $\alpha-U_3O_7$, foram identificadas duas outras fases tetragonais: $\beta-U_3O_7$ com $a = 5,38 \text{ \AA}$ e $c=5,55 \text{ \AA}$ e outro óxido com composição aproximada $UO_{2,3}$ com $a=5,41$ e $c=5,49 \text{ \AA}$.

Young, Lynds, Mohl e Libowitz²⁵ (1962), obtiveram duas relações entre os parâmetros de rede e a razão O/U, na região $UO_2-U_4O_9$, a partir de amostras oxidadas dentro de capilares de quartzo, lacrados e resfriados rapidamente ("quenched"). A primeira relação caracteriza o UO_{2+x} e a outra o U_4O_{9-y} , com uma região indeterminada na faixa de composição $UO_{2,13}-UO_{2,17}$. Também foi observado que as amostras produzidas desta forma não eram homogêneas, e em alguns casos podia ser detectada a presença de duas fases.

Mme. Belbeoch, Mme. Laredo e Perio³ (1964), examinaram, por difração de raios-X, óxidos de urânio na faixa de composição $UO_2-UO_{2,25}$, após tratamento em alta temperatura seguido de "quenching". Os resultados obtidos sugeriram que, em altas temperaturas, o sistema pode retornar a uma estrutura de duas fases e que próximo da composição $UO_{2,25}$ dois tipos de difratogramas são obtidos (com ou sem raias de superestrutura), indicando que o U_4O_9 pode existir em pelo menos duas modificações polimórficas.

Ohashi, Noda e Morozumi²⁰ (1974), estudaram a oxidação do dióxido de urânio por termogravimetria (dados de cinética) e difração de raios-X (identificação das fases). Foi notado que quando a oxidação é lenta, dois estágios distintos de oxidação são observados: no primeiro o UO_2 oxida-se até a composição U_3O_7 e depois, no segundo, vai até U_3O_8 .

Saito²⁴ (1976), em seu trabalho sobre processos de oxidação e reatividade do dióxido de urânio, utilizando as técnicas de termogravimetria (dados de cinética) e difração de raios-X (identificação de fases), fez as seguintes observações: (1) a oxidação isotérmica do UO_2 inativo, na faixa de temperatura 175 a 360°C, se processa em duas etapas; (a) até a composição U_3O_7 , de forma parabólica, e (b) até U_3O_8 em forma de "S"; (2) os dados de difração, de amostras parcialmente oxidadas, identificaram duas fases tetragonais, $\alpha-U_3O_7$ com $a=5,46 \text{ \AA}$ e $c=5,40 \text{ \AA}$ e $\beta-U_3O_7$ com $a=5,38 \text{ \AA}$ e $c=5,55 \text{ \AA}$; (3) ele sugeriu que a oxidação do UO_2 obedece a seguinte seqüência, $UO_2-\alpha-U_3O_7-\beta-U_3O_7$ (desordenado)- $\beta-U_3O_7-U_3O_8$; (4) os dados de cinética e de difração favoreceram um mecanismo de difusão do oxigênio (através de uma camada tetragonal de óxido for

mada), como sendo o processo que controla a taxa, na primeira etapa de oxidação; (5) os dados de taxa são bem ajustados pela equação de Jander, no primeiro estágio e (6) a energia de ativação aparente para o primeiro estágio de oxidação é de 24,5 kcal/mol.

Rand, Achermann, Gronvold, Oetting e Pattoret²² (1978), fizeram uma revisão do estado atual do programa de reavaliação das propriedades termodinâmicas da fase urânica (UO_2), organizado pela Agência Internacional de Energia Atômica ("IAEA"). Dentre as observações feitas por eles podem ser destacadas as seguintes: (1) urânica pode existir sobre a faixa de composição $UO_{1,67}$ até $UO_{2,27}$; (2) os contornos de fases são bem conhecidos, exceto para a região hipostequiométrica, acima de 2000K; (3) os óxidos UO_2 , U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 , U_3O_8 e UO_3 , apresentam apreciáveis faixas de homogeneidade; (4) abaixo de 1400K a fase desordenada $UO_{2,25}$ pode formar um composto ordenado U_4O_{9-y} ; (5) apesar dos estudos de difração de nêutrons, a posição dos átomos de oxigênio intersticiais, no UO_{2+x} e U_4O_9 , não está ainda estabelecida; (6) a faixa de composição da fase urânica é fortemente dependente da temperatura, existindo uma estreita faixa de homogeneidade mesmo à temperatura ambiente; (7) medidas em amostras que sofreram "quenching", não são confiáveis devido à extrema mobilidade da sub-rede de ânions neste sistema e (8) os estudos, na região hiperestequiométrica (UO_{2+x}), estão geralmente em concordância dentro de uma pequena incerteza nas medidas.

Adamson, Schumacher, Navrátil e Sundermann¹ (1980), mostraram uma breve revisão do simpósio sobre mudanças na atividade do oxigênio em combustíveis óxidos e um sumário das apresentações feitas pelos participantes. Podem ser destacadas nesse trabalho as seguintes recomendações resultantes do encontro: (1) sobre a necessidade de mais estudos sobre as relações entre atividade do oxigênio (p_{O_2}) - composição - temperatura, para vários tipos de combustíveis; (2) é necessário um maior estudo sobre organização e energias dos defeitos nos óxidos não-estequiométricos; (3) para os combustíveis irradiados, concordou-se que técnicas deveriam ser desenvolvidas ou aperfeiçoadas para medir O/M e P_{O_2} ; (4) a medida de parâmetros de rede por difração de raios-X, é uma das técnicas recomendadas para ser aperfeiçoada na determinação da razão O/M e o grau de não estequiometria (2-O/M); e (5) foi recomendada uma reavaliação da literatura sobre a relação entre parâmetros de rede e razão O/U.

Além dos trabalhos citados, foram consultadas as seguintes re

visões bibliográficas sobre UO_2 :^{4,6,12,18}.

1.2. OBJETIVOS

Nos trabalhos sobre cinética e processos de oxidação do UO_2 , encontrados na literatura^{2,20,24}, os resultados de difração de raios-X são utilizados como complementação dos dados de cinética (obtidos por outras técnicas), na interpretação do mecanismo de oxidação. Essa utilização ocorre porque, do ponto de vista estrutural, a difração é uma das ferramentas mais poderosas na identificação de fases presentes em materiais cristalinos. Os dados de cinética somente, não são suficientes para distinguir, entre os processos de oxidação, que possuem curvas de taxa muito semelhantes.

Considerando esses pontos e o fato que a estrutura e o número de fases formadas estão associadas ao mecanismo de difusão, à oxidação do material e à estabilidade termodinâmica das fases, os objetivos desse trabalho são:

- 1) observar as transformações estruturais dos óxidos de urânio na faixa de composição $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_7$, em temperaturas entre 100 e 300°C;
- 2) estudar a cinética de oxidação, na faixa $\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$, utilizando somente os dados de difração de raios-X, e
- 3) caracterizar algumas vantagens e viabilidade de utilização da técnica de difração de raios-X em análises de estequiometria e cinética em alta temperatura.

CAPÍTULO II

2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X é tecnologicamente muito importante, devido a sua aplicação na análise de fases e controle da qualidade. Ela possui também ampla aplicação dentro da física, no estudo de transições ordem-desordem e no estudo de imperfeições em cristais (falhas de empilhamento, tensões elásticas, tamanho de partículas).

Em altas temperaturas, ela possui a vantagem de poder acompanhar as transformações de fases (em sólidos) dinamicamente, permitindo a obtenção da dependência da intensidade em função da concentração a ser determinada ¹⁵.

2.1. DIFRATOMETRIA DE PÓ

Quando um feixe monocromático de raios-X atinge uma amostra policristalina, ele é espalhado coerentemente pelos elétrons dos átomos da estrutura. O feixe difratado só é produzido por tal espalhamento quando certas condições geométricas são satisfeitas, isto é, é necessário que muitos grãos orientados ao acaso, apresentem uma série particular de planos cristalográficos (hkl) espaçados de d_{hkl} , formando um ângulo apropriado θ (ângulo de Bragg) com o feixe incidente, Figura 2.1. Esta reflexão ocorre na direção do detetor, fazendo um ângulo 2θ com o feixe incidente, Figura 2.2.

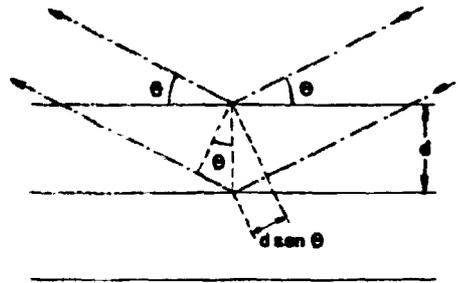


FIGURA 2.1. DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE BRAGG.

Cada feixe difratado formará um ângulo θ_{hkl} , com a família de planos (hkl), o qual será a solução da equação de Bragg, equação 2.1:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta_{hkl}, \quad 2.1$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, d_{hkl} é a distância interplanar e n é um número inteiro (geralmente igual a 1).

As relações que determinam as possíveis direções de espalhamento, podem ser obtidas combinando a equação 2.1 com a equação interplanar, adequada à estrutura do cristal que está sendo analisado.⁷ Para as estruturas de alta simetria elas são:

cúbica $\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right)$, onde $a=b=c$,

tetragonal $\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$, onde $a=b \neq c$,

ortorrômbica $\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$, onde $a \neq b \neq c$.

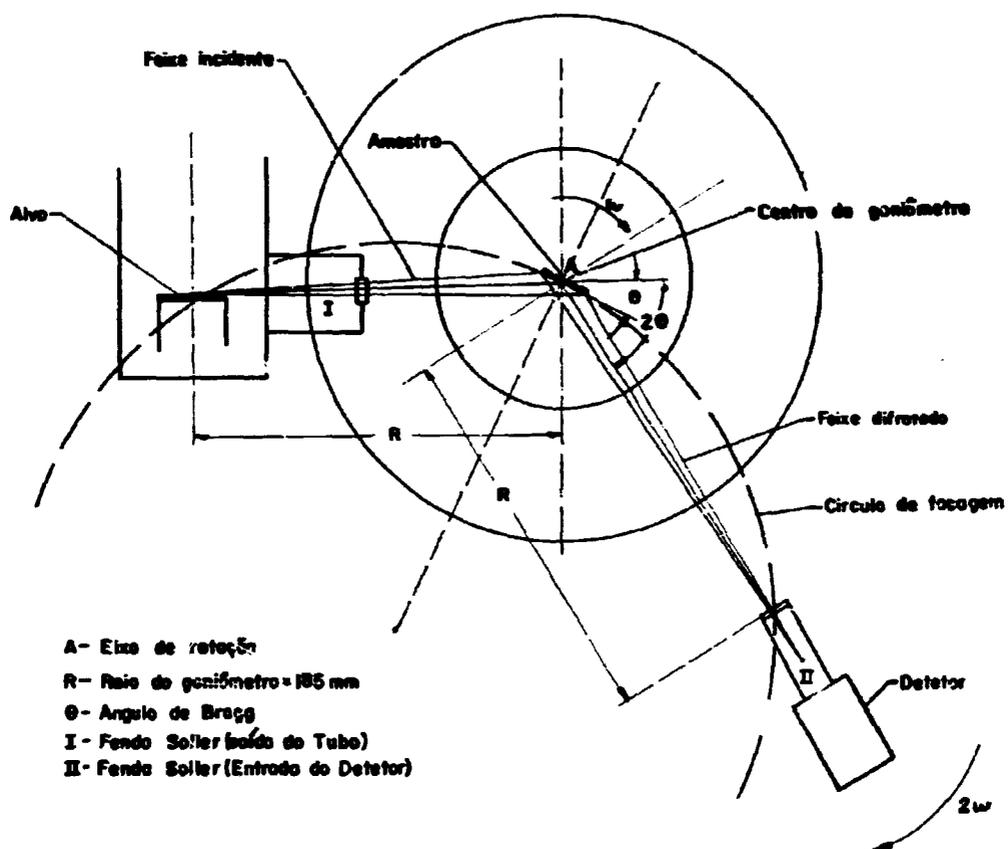


FIGURA 2.2 GEOMETRIA DO GONIÔMETRO SG-8.

Os valores (a,b,c) são os parâmetros de rede do cristal, (hkl) são os índices de Miller e representam famílias de planos cristalográficos paralelos e eqüidistantes.

A intensidade é alterada por qualquer mudança nas posições dos átomos da rede. O estabelecimento de uma relação associando as posições atômicas com intensidade é um problema complexo, pois envolve muitas variáveis.

Para a difratometria de pó, existem seis variáveis afetando a intensidade relativa do feixe difratado^{7,15}:

- fator de Lorentz,
- fator de polarização,
- fator de estrutura (F_{hkl}),
- fator de multiplicidade (M_{hkl}),
- fator de temperatura.

A equação da intensidade integrada relativa, das reflexões, fornece a área relativa sob a curva da intensidade pela posição (2θ) do pico. Para uma amostra policristalina ela é representada por:

$$I_{hkl} = K \left| F_{hkl} \right|^2 m_{hkl} L_{P_{hkl}} \frac{e^{-2M}}{2\mu} \quad 2.3$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear do material estudado, K é uma constante relacionada com parâmetros eletrônicos, M é o fator de temperatura e $L_{P_{hkl}}$ são os fatores de Lorentz e polarização juntos (os dois estão relacionados à posição θ do pico).

O fator de estrutura F_{hkl} descreve a eficiência de espalhamento dos átomos do material, numa dada direção (hkl). Ele expressa a amplitude e fase da onda resultante e é representado por:

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_n \exp(2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)), \quad 2.4$$

onde n é o número total de átomos, f_n é o fator de espalhamento atômico do n-ésimo átomo e (x_n, y_n, z_n) são as coordenadas cartesianas com valores semi-inteiros ($0 \leq x_n, y_n, z_n \leq 1$).

Na estrutura do UO_2 (cfc), a célula cúbica contém quatro átomos de urânio e oito átomos de oxigênio, nas seguintes posições:

	0 , 0 , 0		1/4,1/4,1/4		3/4,3/4,3/4
urânio	1/2,1/2, 0	, oxigênio	3/4,3/4,1/4	e	1/4,1/4,3/4
	1/2, 0 ,1/2		3/4,1/4,3/4		1/4,3/4,1/4
	0 ,1/2,1/2		1/4,3/4,3/4		3/4,1/4,1/4

Calculando o seu fator de estrutura tem-se os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} \text{para (hkl) pares:} \quad & \text{se } h+k+l = 4n & F_{hkl}^2 &= 16 (f_U + 2f_O)^2, \\ & \text{se } h+k+l = 2(2n+1) & F_{hkl}^2 &= 16 (f_U - 2f_O)^2, \end{aligned}$$

$$\text{para (hkl) ímpares:} \quad F_{hkl}^2 = 16 f_U^2,$$

$$\text{para (hkl) mistos:} \quad F_{hkl}^2 = 0.$$

2.2. ANÁLISE QUANTITATIVA

Análise quantitativa por difração de raios-X, baseia-se no fato que a intensidade difratada de uma fase particular, em uma mistura, depende da sua concentração. A relação entre intensidade e concentração não é em geral linear, uma vez que a intensidade difratada depende particularmente do coeficiente de absorção da mistura, que por sua vez varia com a concentração⁷.

A relação entre intensidade difratada e concentração, para uma amostra policristalina, é obtida a partir da equação 2.3.

Para analisar uma mistura de duas fases, chamadas de α e β , multiplica-se a equação 2.3 pela concentração de cada uma delas. As equações da intensidade para α e β são dadas por⁷:

$$I_{\alpha} = K |F_{\alpha}|^2 m_{\alpha} LP_{\alpha} \frac{1}{\mu_m} c_{\alpha}, \quad 2.5$$

$$I_{\beta} = K |F_{\beta}|^2 m_{\beta} LP_{\beta} \frac{1}{\mu_m} c_{\beta},$$

onde I_{α} e I_{β} representam as intensidades difratadas de cada fase, c_{α} e c_{β} são as frações de volume de cada fase na mistura e μ_m é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Como na faixa de composição $UO_2 - UO_{2,25}$ existem somente duas fases, com mesma simetria cristalina e parâmetros de rede aproximadamente iguais, os fatores das equações 2.5 podem ser considerados como sendo iguais, exceto as frações de volume das duas fa

ses ($c_\alpha + c_\beta = 1$).

Portanto, a variação relativa da fração de volume (ou concentração) da fase em formação na mistura, em função do tempo, dará a taxa de formação de nova fase para uma dada temperatura e pressão de oxigênio constantes. A equação 2.6 expressa a variação relativa da concentração da fase que está sendo formada.

$$\frac{I_{U_4O_9}}{I_{UO_2} + I_{U_4O_9}} \cong c_{U_4O_9} \quad 2.6$$

Quando uma análise quantitativa é baseada na variação relativa da intensidade dos picos, para duas fases, como neste trabalho (equação 2.6), o erro devido à aproximação é minimizado.

O exemplo a seguir⁹, ilustra o uso de dados de raios-X para detectar o início de formações de novas fases.

A determinação precisa das dimensões da célula geralmente indica se uma fase não estequiométrica está sendo formada, sua faixa de existência e o modelo de incorporação do desequilíbrio estequiométrico. Por outro lado, confiar na detecção de uma nova fase somente pelo aparecimento de novas linhas, não fornece um valor exato da faixa de existência da nova fase, devido ao fato de que os novos picos aparecerão somente após uma suficiente concentração ter sido formada.

Em trabalhos mais refinados, é examinado o perfil de difração (de linhas individuais), mudanças de intensidade, largura e a forma das linhas para anunciar a formação incipiente de uma nova fase. O mesmo método tem sido usado para detectar gradientes de concentração dentro de uma fase estequiométrica, durante reações químicas. Por exemplo, a oxidação de partículas monocristalinas de UO_2 , em temperaturas inferiores a $180^\circ C$, estabelecem um gradiente de concentração de oxigênio intersticial, da superfície para o centro de cada partícula, melhor que a formação de uma camada oxidada de uma nova fase sobre o núcleo não reagido.

Os perfis de linha, calculados para o pico K- α (usando o modelo de gradiente de difusão), são mostrados na Figura 2.3.A, a seguir. Quando x aumenta, a primeira linha desenvolve outro pico em um ângulo maior que se separa e afina, à medida que a composição se aproxima do limite de composição ($UO_{2,33}$). Este comportamento, que é o observado, é diferente do predito pelo modelo de duas fases, Figura 2.3.B, que prediz o aparecimento de uma nova linha em alto

ângulo, aumentando em intensidade à medida que a linha original de saparece.

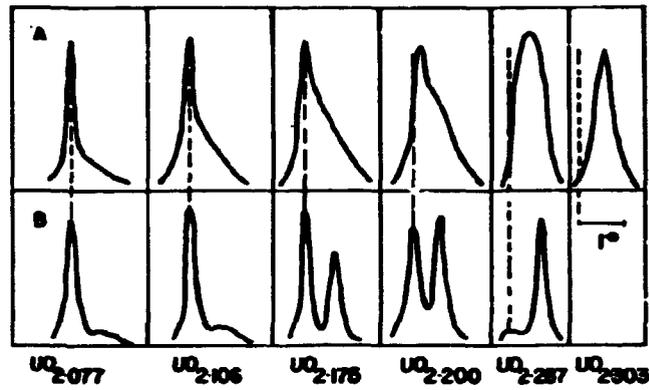


FIGURA 2.3. PERFIL DE DIFRAÇÃO , TEÓRICO , PARA ÓXIDOS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS (A) , OU PARTICULAS COM 2 FASES (B).⁹

CAPÍTULO III

3. SISTEMA URÂNIO-OXIGÊNIO

Devido ao fato dos átomos de urânio poderem existir em diferentes estados de valência, o comportamento dos seus óxidos é mais complexo que o comportamento dos óxidos dos outros metais. Esses óxidos apresentam uma larga faixa de composição não estequiométrica, onde a razão oxigênio metal (O/U) difere substancialmente de dois, mesmo onde o sistema consiste de uma única fase²¹.

No urânio os estados de valência $+4$, $+5$ e $+6$, tendem a ser os mais estáveis. No óxido estequiométrico o íon metálico pesado possui carga $+4$. Para manter a neutralidade elétrica no cristal, quando íons oxigênio são removidos ou adicionados, é necessário que alguns cátions mudem de valência. Portanto, os íons urânio no UO_{2+x} formarão uma mistura de íons U^{+4} e U^{+5} ou possivelmente U^{+4} e U^{+6} . Esse desvio da estequiometria é acompanhado pela formação de defeitos Frenkel na sub-rede dos íons oxigênio, cujo excesso é acomodado nos interstícios da estrutura fluorita²¹.

Devido a essa facilidade em formar compostos não estequiométricos, vários óxidos de urânio já foram caracterizados. A existência de pelo menos quatro fases (UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 e UO_3) termodinamicamente estáveis foram estabelecidas, e vários óxidos adicionais (U_3O_7 , U_2O_5) foram apresentados como fases metaestáveis²⁴.

Essa capacidade do dióxido de urânio de desviar-se facilmente da composição estequiométrica ($UO_{2,00}$), justifica as mudanças das suas propriedades físicas.

3.1. DIAGRAMA DE FASES

O diagrama de fases do sistema urânio oxigênio é um dos mais complicados e interessantes sistemas binários oxigênio-metal. Apesar de ter sido examinado por muitos pesquisadores, utilizando diferentes técnicas, ainda existem regiões que não são bem definidas ou são inconsistentes; Figura 3.1a .

A solubilidade de oxigênio no urânio metálico é baixa aumentando de 0,05% no ponto de fusão (1137°C), para 0,4% a 2000°C . O óxido em equilíbrio com urânio é o UO_2 , que é a fase mais importante no sistema⁶.

A fase UO_2 não adquire composição hipostequiométrica (UO_{2-x}), em temperaturas moderadas ($< 1000^{\circ}\text{C}$). Da temperatura ambiente até aproximadamente 300°C , o oxigênio não entra na estrutura do UO_2 , formando solução sólida estável. Entretanto, em temperaturas maiores ele penetra intersticialmente na rede do UO_2 formando um composto UO_{2+x} , no qual o valor de x depende da temperatura, da área superficial da amostra e da pressão parcial de oxigênio. O valor limite de x , no qual o UO_{2+x} está em equilíbrio com a fase U_4O_9 , aumenta com a temperatura de 0,17 (a 950°C), para 0,244 (a 1123°C), que é a maior temperatura em que o U_4O_9 pode existir. Acima dessa temperatura o valor limite de x , dado pelo equilíbrio entre UO_{2+x} e U_3O_8 , aumenta gradualmente.

A fase tetragonal U_4O_9 , tem uma faixa de homogeneidade, cuja extensão não é bem definida. Em adição às fases estáveis, existe uma fase metaestável, de composição aproximada U_3O_7 , que pode ser obtida por oxidação do UO_2 em temperaturas inferiores a 200°C .

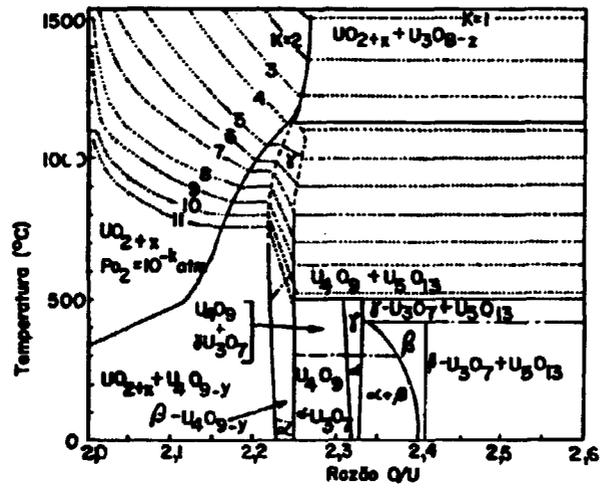
Um óxido, com composição aproximada U_2O_5 , foi obtido e apresentado como sendo um composto de estrutura hexagonal estável ($a = 3,996 \text{ \AA}$ e $c = 4,117 \text{ \AA}$), o qual acima de 250°C se decompõe em U_4O_9 e U_3O_8 ⁶.

O diagrama de fases, Figura 3.1b, na faixa de 500°C até 1500°C , pode ser considerado como bem estabelecido. Entretanto, apesar dos vários trabalhos realizados^{1,3,7,11,14,15}, incerteza ainda existe abaixo de 500°C , principalmente quanto à faixa de homogeneidade de do UO_{2+x} e U_4O_9 ⁶.

3.1.1. A FASE U_4O_9

A fase desordenada UO_{2+x} adquire uma composição $\text{UO}_{2,25}$, for

(a)



(b)

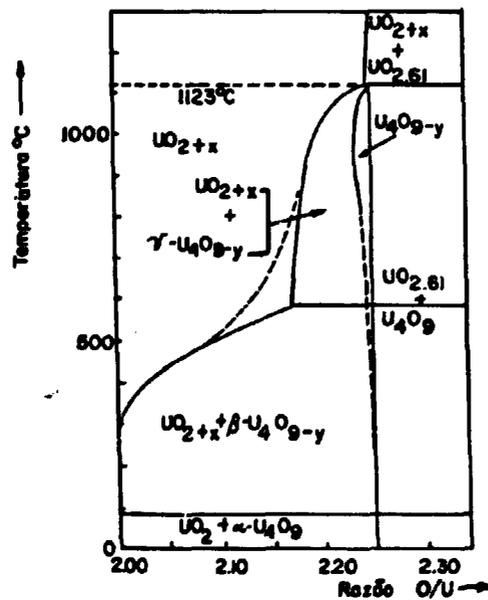


FIGURA 3.1. DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA URÂNIO OXIGÊNIO (a) APRESENTADO POR NAITO E KAMAGASHIRA¹⁸ (1976) E (b) POR CORDFUNKE⁶ (1969).

mando uma nova fase U_4O_9 . A transformação envolve ordenação de longo alcance dos átomos de oxigênio intersticiais e é caracterizada por uma perda de entropia. Medidas de intensidade por difração de nêutrons em U_4O_9 , indicaram que os átomos de oxigênio ocupam exatamente os mesmos tipos de posições como na célula estatística do UO_{2+x} . Ambos os resultados, de difração de nêutrons e raios-X, mostram que o U_4O_9 tem grupo espacial $I\bar{4}3d$ com parâmetro de rede de $21,77 \text{ \AA}$, ou aproximadamente quatro vezes o do UO_2 . Um modelo representando as posições do oxigênio foi proposto por Belbeoch en tretanto, ele não concordou com as observações realizadas por Willis (cap. 3.3.).

Trabalhos sobre U_4O_9 mostraram que essa fase possui três diferentes formas cristalográficas: $\alpha - U_4O_9$ que é estável até aproximadamente 65°C , $\beta - U_4O_9$ que se transforma, em aproximadamente 600°C numa fase desordenada $\gamma - U_4O_9$. Apesar de grande número de trabalhos realizados ^{10,13,14,16,19}, a faixa de homogeneidade da fase $\alpha - U_4O_{9-y}$ não é bem estabelecida. A temperatura ambiente, a faixa de composição é muito estreita e o valor de y provavelmente não excede a 0,1.⁶

3.1.2. A FASE U_3O_7

A oxidação do UO_2 em temperaturas inferiores a 200°C , pode resultar na formação de fases metaestáveis, tetragonais, na faixa de composição $UO_{2,3}$ até $UO_{2,4}$. Um composto U_3O_7 , foi identificado empiricamente pela primeira vez em 1947 por Jolibois, sendo posteriormente confirmada sua existência por vários pesquisadores ^{4,12}.

Embora várias fases tetragonais tenham sido determinadas e classificadas em grupos, a relação entre essas fases e grupos ainda não é reconhecida, havendo discordâncias quanto a sua caracterização precisa, particularmente com relação às razões O/U e a/c (a e c são os parâmetros de rede da fase tetragonal)¹⁸.

A fase $\alpha - U_3O_7$ é geralmente obtida oxidando o UO_2 em temperaturas inferiores a 135°C . A razão c/a é aproximadamente menor que 1. A fase α é transformada em $\beta - U_3O_7$ acima de 180°C , uma conversão que é completa quando se tem: O/U = 2,33 e c/a = 1,033 com $c = 5,556 \text{ \AA}$.⁶

Em maiores temperaturas ($> 350^\circ\text{C}$), uma terceira fase $\gamma - U_3O_7$ foi determinada com c/a = 1,017 a 350°C e c/a = 1,010 a 650°C .

3.2. OXIDAÇÃO

As propriedades químicas do dióxido de urânio têm sido extensivamente estudadas, particularmente com respeito à oxidação. O óxido estável, em temperaturas inferiores a 500°C, em contato com oxigênio puro é o UO_3 e acima dessa temperatura tem-se U_3O_8 . Somente pequenas partículas de UO_2 (~100 Å) são oxidadas a UO_3 .

De forma geral, a oxidação de um sólido, por oxigênio gasoso, pode ser representada pela equação geral $A(s) + B(g) \rightarrow C(s)$. A transformação ocorre em dois passos; formação de C sobre a superfície de A e o crescimento de C para dentro de A . Dois casos são considerados: (1) a reação na superfície é muito rápida, comparada com a taxa de crescimento e (2) a nucleação superficial e crescimento ocorrem em taxas comparáveis. A geometria e estado de agregação do sólido são fatores importantes controlando a taxa de reação. O sólido A é considerado como sendo um composto policristalino de partículas esféricas uniformes e é exposto a um gás B mantido a pressão constante. De acordo com os objetivos desse trabalho, só será apresentado o primeiro caso:

O crescimento controlando a taxa foi discutido por Alberman e Anderson. A superfície de todas as partículas é coberta completamente com camadas contínuas de produto, antes que uma quantidade significativa de transformação tenha ocorrido. A taxa de reação é controlada pela taxa de crescimento da fase C dentro de A . Se as fases A e C existem somente como compostos estequiométricos, a taxa de crescimento de C pode ser controlada ou pela taxa de reação no contorno $C-A$, ou pela taxa de difusão de B , possivelmente na forma iônica, através da camada superficial C .

Se a difusão, através da camada produto, controla a velocidade de reação, a equação de taxa pode ser desenvolvida utilizando a aproximação do estado quase estacionário. Se os pesos moleculares e densidade das fases reagentes e produtos são aproximadamente iguais, a equação pode ser representada por:

$$\frac{2DHM_o t}{d_o a^2} = 1 - (1-f)^{2/3} - (2/3) f, \quad 3.1$$

onde a é o raio das partículas, D é o coeficiente de difusão, f é a fração de material transformado, t é o tempo de reação, M_o e d_o são a forma peso e a densidade do reagente e H é a diferença na

concentração de B nas interfaces B-A e A-C.

É possível que a fase A ou C exista sobre uma larga faixa de composição. Se a face A pode absorver B dentro de sua rede até uma composição limite (correspondente à fase C) ser alcançada, e se a superfície das partículas de A tornar-se rapidamente saturada com B, a reação química é matematicamente análoga à absorção de calor por um corpo esférico que está a uma temperatura inicial uniforme e é exposto a um ambiente numa temperatura constante maior. Para uma reação química, um gradiente de concentração ocorrerá ao longo do raio da partícula, e a equação de taxa integrada será:

$$C = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^2} \exp(-\pi^2 m^2 D t / a^2). \quad 3.2$$

As equações 3.1 e 3.2, apresentam curvas de taxas similares. É difícil discriminar entre os dois mecanismos, baseando-se somente em dados de taxa; informação adicional, talvez de dados de raios-X ou análise microscópica, é necessário.

Os dados de cinética obtidos nesse trabalho², são bem ajustados pelas equações 3.1 e 3.2, indicando que a taxa é controlada por um processo de difusão. Os dados de difração de raios-X favoreceram um mecanismo no qual a oxidação é controlada pela difusão do oxigênio através da fase formada superficialmente.

Trabalhos sobre a oxidação do UO_2 ^{2,4,6,11,24}, mostram que uma discussão sobre o assunto pode ser convenientemente dividida em duas ou três faixas de temperatura, nas quais diferentes mecanismos de oxidação ocorrem (1) a temperatura do nitrogênio líquido onde absorção química de oxigênio é observada; (2) até aproximadamente +50°C ocorre oxidação superficial e o fator controlando a taxa de oxidação é a difusão dos íons oxigênio através da camada superficial. A oxidação superficial é responsável pelo caráter não estequiométrico do UO_2 , em contato com ar seco e a temperatura ambiente. Nessas condições a razão O/U aumenta gradualmente com o tempo de exposição e alcança um valor limite O/U = 2,33, não sendo possível, entretanto, se obter uma oxidação homogênea; (3) acima de 60°C, tem início a oxidação total ("bulk oxidation"), que depende da área superficial, e ocorre em um ou dois estágios. Óxidos com uma área superficial maior que $1m^2/g$ oxidam em dois passos. No primeiro passo de oxidação a amostra atinge a composição U_3O_7 e é controlado pela difusão de oxigênio. O segundo passo, que ocorre acima de 200°C, atinge a composição U_3O_8 e é controlado

por um processo de nucleação e crescimento.

3.3. ESTRUTURA CRISTALINA

Os óxidos de urânio com composição até $UO_{2,25}$, possuem estrutura cúbica, passando para tetragonal (U_3O_7) e finalmente ortorrômbica (U_3O_8).

O comportamento dos parâmetros de rede depende de três fatores: conteúdo de oxigênio, grau de aproximação da composição de equilíbrio e da temperatura⁴. Durante a oxidação, o parâmetro de rede (a) do UO_2 diminui, provocando uma contração na rede à medida que o valor de O/U aumenta¹⁸. Trabalhos anteriores a 1960, sobre a variação do parâmetro de rede em função da composição O/U, mostram uma variação linear, do UO_2 até a composição U_4O_9 . Entretanto, era assumido que a estrutura do U_4O_9 era a mesma do UO_2 com um oxigênio adicional na posição (1/2, 1/2, 1/2). Posteriormente, Belbeoch e colaboradores mostraram que a estrutura do U_4O_9 é mais complexa²⁵. Trabalhos mais recentes^{12,18,25}, mostram que essa variação é melhor representada por duas linhas retas, Figura 3.2, uma característica da região UO_{2+x} e a outra caracterizando o U_4O_{9-y} ; existindo uma região intermediária ainda indefinida.

Quando não há oxidação durante um tratamento térmico do UO_2 , o aumento da temperatura provoca uma expansão da rede. Muitos trabalhos apresentam resultados de expansão térmica do UO_2 ^{4,10,12,18}. Alguns valores são apresentados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR PARA O UO_2 SINTERIZADO^{4,12}

TEMPERATURA (°C)	COEFICIENTE DE EXPANSÃO (°C) ⁻¹
20 - 2000	$9,4 \times 10^{-6}$
20 - 950	$10,8 \times 10^{-6}$
20 - 800	$9,9 \times 10^{-6}$
20 - 1000	$10,5 \times 10^{-6}$

Mesmo possuindo estrutura muito próxima da estrutura do UO_2 , o U_4O_9 apresenta um parâmetro de rede menor devido à contra

ção provocada pelo excesso de ânions na estrutura. Como o parâmetro de rede é inversamente proporcional ao ângulo de Bragg (2θ), os picos de difração caracterizando a fase U_4O_9 surgirão acima das posições que caracterizam a fase UO_2 .

Próximo da composição $UO_{2,25}$ dois tipos de difratogramas são observados: com ou sem raios de superestrutura, sugerindo a existência de duas estruturas ($U_4O_9 \pm y$). A estrutura do $UO_{2,25-y}$ é desordenada ou ordenada de forma diferente da ordenação do U_4O_9 . As raios de superestrutura caracterizam um arranjo ordenado dos defeitos da estrutura. Como já mencionado, o equilíbrio de fases do U_4O_9 tem sido examinado por muitos pesquisadores, mas a concordância entre seus dados é ainda muito pobre.

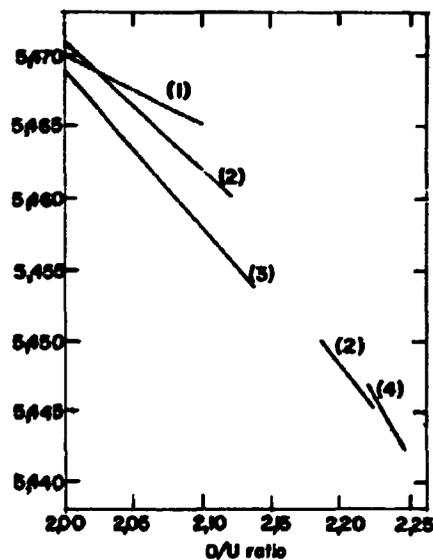


FIGURA 3.2. COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO DE REDE EM FUNÇÃO DA RAZÃO O/U¹⁸: (1) SUZUKI E COLABORADORES (2) YOUNG E COLABORADORES²⁵, (3) PERIO¹⁸ E (4) MATSUI E NAITO¹⁶

À medida que a oxidação do UO_2 se processa, as linhas de difração alargam-se com diminuição da sua intensidade ou dividem-se (exceto os picos do tipo (hhh)), sofrendo um pequeno deslocamento para ângulos maiores. Essa mudança de posição sugere a formação de solução sólida e o alargamento das linhas é provocado pela tensão produzida pelo excesso de oxigênio. Essas mudanças nos perfis de difração, permitem concluir que a estrutura do UO_2 é mantida na amostra até a composição de $UO_{2,20}$ - $UO_{2,25}$. Acima dessa faixa de composição, desenvolve-se gradualmente uma fase tetragonal com razão c/a crescente²⁴.

Como na fase tetragonal os parâmetros de rede são diferentes ($a=b \neq c$)^{7,15}, todos os picos, exceto os dos tipo (hhh), se apresentam na forma de dubletos ou tripletos.

3.3.1. ESTRUTURA DO DIÓXIDO DE URÂNIO

A estrutura do UO_2 foi primeiramente determinada por Goldschmidt e Thomassen¹². Esse óxido estequiométrico possui uma estrutura cúbica do tipo fluorita, característica dos óxidos do tipo MX_2 , com um cátion tetravalente. Cada átomo do metal M está coordenado por oito átomos X , cada um dos quais é por sua vez coordenado por um tetraedro de átomos M .

Em geral, o valor aceito para seu parâmetro de rede, à temperatura ambiente, é de 5,470 angstrom (Å)¹², Tabela 3.2, correspondendo a uma densidade teórica de $10,952 \text{ g/cm}^3$ (assumindo quatro unidades de UO_2 por cela unitária).

TABELA 3.2. PARÂMETRO DE REDE DO UO_2 , EM ANGSTRON, OBTIDO POR VÁRIOS AUTORES¹².

5,4690	$\pm 0,0001$
5,4704	$\pm 0,0008$
5,4703	$\pm 0,0002$
5,4698	$\pm 0,0008$
5,4720	$\pm 0,0005$
5,4698	$\pm 0,0002$

As posições atômicas são aquelas correspondentes ao arranjo da estrutura fluorita, Figura 3.3⁴.

As posições $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$ e $(0,1/2,1/2)$, nessa estrutura, são ocupadas por átomos de urânio, sendo que os átomos de oxigênio ocupam as posições $\pm (1/4,1/4,1/4)$, mais as possíveis translações. Os íons oxigênio estão distribuídos sobre uma rede cúbica simples, enquanto que os íons U^{+4} formam uma sub-rede cúbica de face centrada (cfc).

Um aspecto típico da estrutura fluorita são os grandes vazios intersticiais, nas posições $(1/2, 1/2, 1/2)$, na sub-rede dos íons metálicos. Essa característica levou os primeiros pesquisadores a acreditarem que o excesso de oxigênio no composto não este

quiométrico (hiper-estequiométrico), ocupava estas posições.

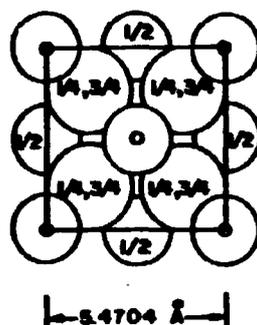


FIGURA 3.3. ESTRUTURA DO UO_2 .

Um cristal estequiométrico ideal só pode estar em equilíbrio termodinâmico real na temperatura absoluta, ou seja, com entropia zero. Em temperaturas acima de 0 K todos os cristais desviam-se do estado perfeito, devido ao aparecimento de defeitos na rede. Os tipos principais de defeitos existentes na estrutura do tipo fluorita são os chamados defeitos de equilíbrio atômico: (a) vacâncias nos sítios da rede, (b) átomos ou íons intersticiais ou (c) átomos de impurezas intersticiais ou substitucionais. Estes defeitos são os que estão mais diretamente relacionados com as propriedades químicas dos cristais ⁹.

Os defeitos predominantes nos óxidos do tipo MO_2 , são os do tipo (a) e (b), citados acima. Essas imperfeições são classificadas em duas categorias:

- (1) aquelas que são inerentes na termodinâmica do estado sólido e que ocorrem em todos os cristais;
- (2) aquelas que são específicas ao composto cristalino considerado.

Na primeira categoria existem dois tipos de defeitos termodinâmicos inerentes: defeitos Schottky e defeitos Frenkel ⁹.

Devido a sua natureza, defeitos Frenkel são geralmente importantes em cristais com estrutura cristalina apresentando vazios que possam acomodar íons intersticiais, sem muita distorção. Esse é o caso de substâncias de baixo número de coordenação, ou quando existe disparidade de tamanho entre os íons M^+ e X^- . Em estruturas com

alto número de coordenação, onde não existe espaço para íons intersticiais, a energia de formação para defeitos Frenkel atinge altos valores. Nesse caso a formação de defeitos Schottky é mais provável⁹.

O dióxido de urânio que apresenta estas características dissolve facilmente grandes quantidades de oxigênio intersticialmente, adquirindo composição UO_{2+x} e formando vacâncias nas posições normais dos átomos de oxigênio, sem que a sub-rede de átomos de urânio seja alterada²⁶. À medida que o composto se afasta da estequiometria, maior é o número de defeitos na estrutura.

3.3.2. ESTRUTURA DOS ÓXIDOS NÃO-ESTEQUIOMÉTRICOS

Os óxidos do sistema urânio-oxigênio, na faixa de composição $UO_{1,75}$ - $UO_{2,40}$, apresentam estrutura cúbica de face centrada com arranjo atômico do tipo CaF_2 (fluorita)⁴.

Os átomos de urânio e oxigênio, na estrutura do UO_2 , vibram isotropicamente mesmo em baixas temperaturas. Em altas temperaturas os átomos de oxigênio podem sofrer um relaxamento ao longo das quatro direções $\langle 111 \rangle$. No UO_{2+x} desordenado a rede fluorita aceita íons oxigênio nas posições intersticiais, sem mudar a simetria dos cátions, enquanto que na fase ordenada U_4O_9 alguns átomos de urânio sofrem pequenos deslocamentos nas posições fcc. Essa alteração na estrutura é caracterizada pelo aparecimento de raias de superestrutura nos difratogramas de raios-X e nêutrons, com a formação de uma célula cúbica de corpo centrado quatro vezes maior que a célula fluorita²².

Para o UO_2 hiper-estequiométrico, dois modelos de defeitos são possíveis: excesso de oxigênio nos interstícios e vacâncias na sub-rede de urânio. Numerosos dados, entretanto, mostram que os efeitos principais no UO_{2+x} são produzidos pela excesso de oxigênio intersticial^{12,17}. Young e colaboradores²⁵, concluíram, baseados em resultados experimentais, que o desvio estequiométrico seria melhor descrito pelo excesso de oxigênio do que pela ausência de átomos de urânio, provocando uma pequena contração na rede cristalina.

Segundo o relatório da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), publicado em 1965¹², quando o UO_2 é oxidado não aparecem linhas extras nos difratogramas de raios-X. Estudos em monocristais, utilizando difração de nêutrons, confirmaram o não aparecimento de reflexões adicionais, sendo portanto o grupo espacial do UO_{2+x} o mesmo do UO_2 (Fm3m). Isso evidencia a possibilidade

de ocorrência de ordenação de curto alcance entre pequenos grupos de átomos, excluindo a possibilidade de formação de ordenação de longo alcance que resultaria em um grupo espacial diferente ^{12,17}.

Em altas temperaturas o dióxido de urânio, com excesso de oxigênio, apresenta duas fases com faixa de composição sobrepostas: uma fase U_4O_9 deficiente de oxigênio ($UO_{2,25-y}$) e uma fase não estequiométrica desordenada UO_{2+x} . Em ambas existem complexos de defeitos ou aglomerados, consistindo basicamente de dois ânions intersticiais, uma vacância e íons U^{+5} que mantêm a neutralidade elétrica do composto. Um complexo deste tipo provém da introdução de um ânion intersticial na estrutura do UO_2 , provocando o deslocamento de um ânion vizinho, da sua posição regular na rede.

Na estrutura do UO_{2+x} , os complexos são distribuídos e orientados ao acaso quando x é pequeno, mas quando seu valor aumenta há uma tendência para a ordenação com a formação da estrutura do tipo U_4O_9 , dentro da fase UO_{2+x} .

Para explicá-los foram criados dois modelos de defeitos: Kofstad ⁸ apresentou um modelo que consiste em dois ânions deslocados, duas vacâncias correspondentes e um ou dois ânions intersticiais. O modelo 2:1:2, tem somente um dos sítios O' ocupado, deslocando dois ânions da rede para as posições O'' , Figura 3.4. Quando ambos os sítios O' são ocupados, dois dos complexos, representados por $\left[(O_i^{-2}) \square \right]$, podem descrever a estrutura que corresponde ao modelo designado 2:2:2 (dois ânions deslocados, dois intersticiais e duas vacâncias) ^{12, 17, 26}.

Análise estrutural do UO_{2+x} realizada por Willis ²⁶, utilizando difração de nêutrons, o levou a propor uma estrutura para o $UO_{2,12}$ (Figura 3.4), a qual postula a existência de três tipos de átomos de oxigênio na estrutura: O, O' e O'' . O sítio O corresponde à posição normal dos oxigênios na rede, O' e O'' são ocupados por oxigênio intersticiais e O' está localizado no interstício central $(1/2, 1/2, 1/2)$, deslocando em $0,86 \text{ \AA}$ na direção $\langle 110 \rangle$, e os átomos O'' ocupam as mesmas posições mas deslocados em $1,05 \text{ \AA}$ na direção $\langle 111 \rangle$. Por exemplo ²⁶; o $UO_{2,12}$, baseado no modelo 2:2:2, apresenta a composição seguinte: $UO_{1,87} O'_{0,13} O''_{0,12}$.

Kofstad ⁹, Saito ²³ e Willis ²⁶, baseados em dados obtidos utilizando as técnicas de condutividade elétrica e difração de nêutrons, consideram que o modelo 2:2:2 explica melhor a estrutura do UO_{2+x} .

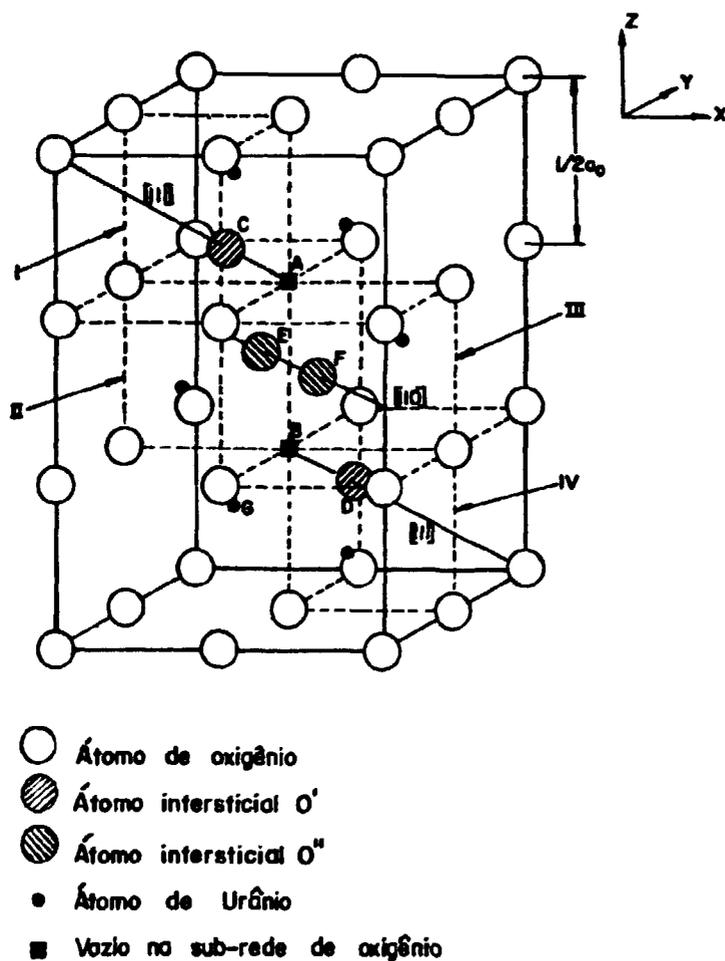


FIGURA 3.4. ESTRUTURA CRISTALINA DO UO_{2+x} PROPOSTA POR WILLIS^{8,12,18}.
 OS OXIGÊNIOS NORMAIS EM A E B, NO UO_2 , SÃO SUBSTITUÍDOS POR OXIGÊNIOS INTERSTICIAIS O' EM C E D E POR O'' EM E (2:1:2) OU EM E E F (2:2:2).

CAPÍTULO IV

4. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em duas etapas: altas temperaturas e temperatura ambiente. O primeiro caso foi dividido em séries (TA e TB). Na série TA foi determinado o coeficiente de expansão térmica do UO_2 e em TB foi acompanhada a transformação de fases, durante a oxidação, determinando-se parâmetros estruturais e de cinética.

4.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras foram fornecidas pelo Centro de Metalurgia Nuclear (CMN) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Elas foram produzidas em duas etapas, série-A e série-B, e suas condições de preparação são especificadas na Tabela 4.1.

Os métodos utilizados na determinação das densidades, nessa Tabela, foram:

Série-A - picnometria de mercúrio,

Série-B - picnometria de tolueno.

O resultado da análise química de impurezas presentes na amostra é apresentado na Tabela 4.2.

As amostras da série-A foram compactadas e sinterizadas em forma de placas finas (~1,2 mm). Após terem sido cortadas nas dimensões do porta amostras, Figura 4.1., suas superfícies de estudo foram polidas com lixas 220, 400 e 600, respectivamente, fabricadas pela Scotch 3M do Brasil. Após o polimento elas eram lavadas com acetona e guardadas dentro de um dessecador.

TABELA 4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Material de Partida: Diuranato de Amônia (DUA)	
Calcinação:	Temperatura: 700°C Atmosfera: ar Tempo: 3:00 hs Em bote de inonel
Redução:	Temperatura: 700°C Atmosfera: Hidrogênio Tempo: 0:30 hs
Compactação:	Prensa manual Esforço: 40 ton.
Sinterização:	Temperatura: 1700°C Atmosfera: Hidrogênio Tempo: 1:30 hs
Densidade:	Série-A - 10,56 g/cm ³ Série-B - 9,593 g/cm ³

TABELA 4.2. ANÁLISE QUÍMICA DAS IMPUREZAS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE UO₂ PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (PPM)
Si	82
Al	200
Cr	12
Ni	6
Mn	3,6
Cu	0,9
B	< 0,1
Pb	< 1
Sn	< 1
Bi	< 1
V	< 3
Mg	< 2,4
Cd	< 0,1
P	< 55
Mo	< 2
Zn	< 10
Fe	~20

Os sinais "~" e "<" indicam "aproximadamente" e "menor" respectivamente.

As amostras da série-B foram compactadas e sinterizadas em forma de pastilhas, com 4 cm de diâmetro por 1 cm de altura, sendo posteriormente cortadas no tamanho do porta amostras. Após o polimento elas foram reduzidas em atmosfera de hidrogênio a 500°C durante 5h 30 min.

4.2. INSTRUMENTAL

Para obtenção dos raios-X foi utilizado um conjunto gerador-estabilizador de tensão, marca Rigaku Denki Co. Ltda., equipado com um tubo com alvo de cobre, de 2 kW. A potência média de trabalho foi de 1,35 kW (45 kV/30mA).

Foram utilizados dois métodos de difração: método fotográfico e difratometria. Os acessórios utilizados são os seguintes:

- goniômetro SG-8, Figura 4.2.,
- câmara de alta temperatura modelo A-4, Figura 4.2. e 4.3.,
- controlador de temperatura modelo MTC-3, Figura 4.4.,
- sistema "step-scan", Figura 4.4.,

todos fabricados pela Rigaku.

O passo fundamental para a obtenção de bons resultados é o alinhamento da amostra e câmara de alta temperatura, que deve ser ajustada no centro (A) do goniômetro (Figura 2.2.).

A câmara de alta temperatura possui um conjunto de blindagens térmicas, um sistema para controle de atmosfera, um sistema de refrigeração a água e um termopar de platina-ródio (Pt-PtRh 13%). O termopar fica posicionado dentro do porta amostras (ao lado da amostra), de modo que reproduza mais fielmente o valor da sua temperatura. O forno resistivo e o porta amostra são de platina e foram projetados para que o calor se distribua homogeneamente sobre a amostra.

O sistema de alinhamento da câmara, possui parafusos para o ajuste fino dos movimentos de translação longitudinal e inclinação e uma alavanca para o movimento de rotação da câmara.

O ajuste horizontal visa colocar a superfície da amostra paralela do feixe de raios-X, ou seja, tangente ao círculo de focagem do difratômetro (Figura 2.2.).

O ajuste na inclinação deve colocar a superfície da amostra paralela ao plano vertical central, do feixe direto.

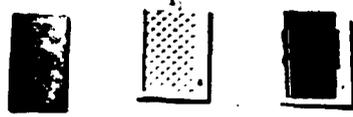


FIGURA 4.1. PORTA AMOSTRA DA CÂMARA DE ALTA TEMPERATURA.

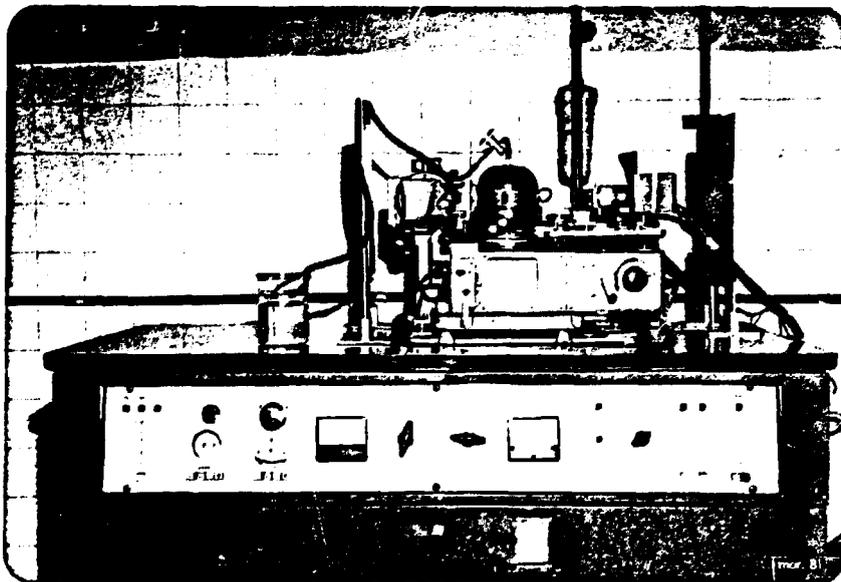


FIGURA 4.2. GONIÔMETRO SG-8, CÂMARA DE ALTA TEMPERATURA INSTALADA E GERADOR DE RAIOS-X.

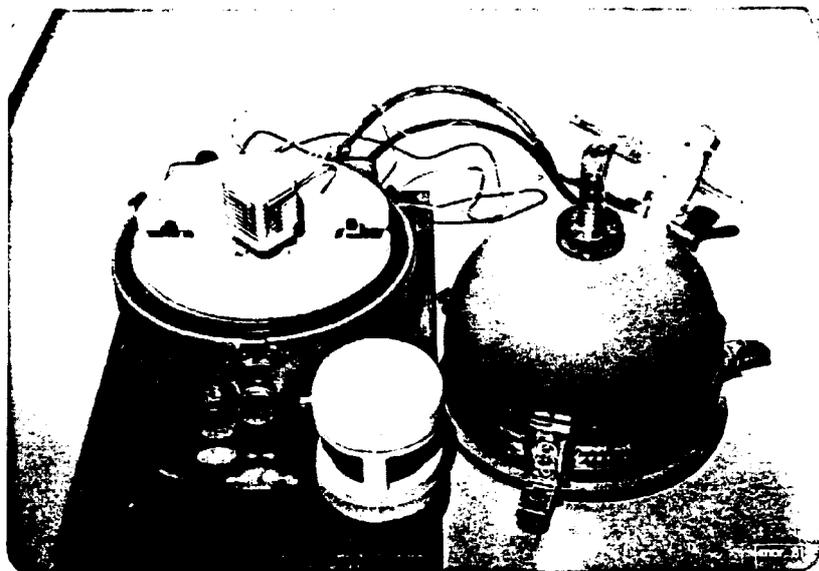


FIGURA 4.3. CÂMARA DE ALTA TEMPERATURA DESMONTADA.

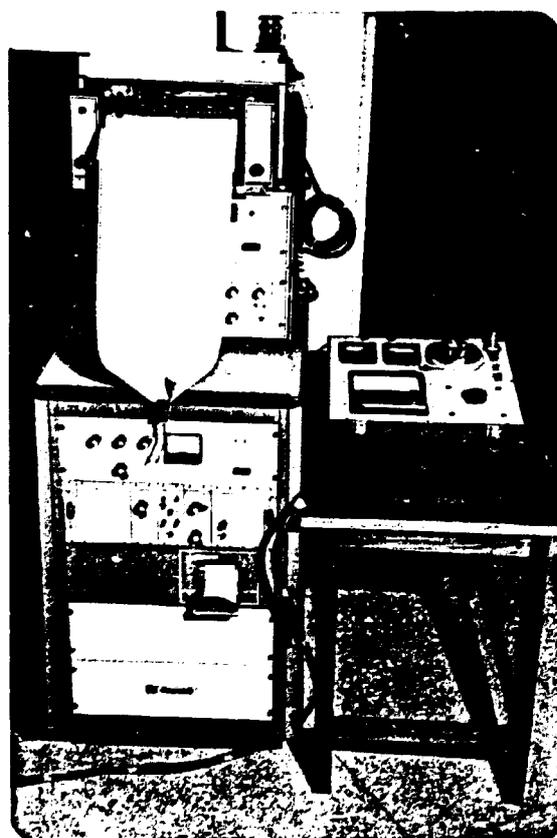


FIGURA 4.4. CONTROLADOR DE TEMPERATURA (À DIREITA), SISTEMA STEP-SCAN (EM BAIXO) E DIAGRAMAS COMUM E STEP-SCAN (ACIMA).

O ajuste longitudinal fará com que o centro da amostra cor responda ao plano vertical central do feixe, isto é, o centro do feixe incidente atingirá o centro da amostra quando esta estiver girando em torno do eixo de rotação (A), (Figura 2.2.).

Esse alinhamento é um processo lento, envolvendo o uso de fendas especiais e muita prática. Deve-se tomar muito cuidado, pois durante o alinhamento a câmara permanece aberta sem o sistema de blindagem. Todo esse procedimento deverá ser repetido sempre que a amostra for substituída.

O termopar está ligado diretamente ao controlador de temperatura que é composto de duas unidades: de controle e de indicação da temperatura, Figura 4.5.

O sistema "step-scan" é um acessório muito importante, principalmente no estudo de transformação de fases e análises quantitativa das fases presentes. Ele é um sistema automático de varredura, que faz contagens acumuladas ponto a ponto. O sistema possui os seguintes recursos:

- controle de largura de passo,
- programa para repetir as medidas na mesma faixa de ângulos (2θ) ou em outra, várias vezes,
- controle de tempo das contagens acumuladas,
- os resultados são impressos na forma de histogramas e os valores das contagens são registrados em fita de papel.

As medidas realizadas utilizando esse sistema foram obtidas sob as seguintes condições: tamanho de passo $0,02^\circ$, tempo de contagem 20 segundos.

Na Figura 4.4., pode-se observar um difratograma normal e um "step-scan" do pico β -311.

À temperatura ambiente foi utilizada uma câmara de Guinier-Hågg modelo XDC-700, fabricada pela Jungner Instrument AB, Figura 4.6.-Essa câmara foi adaptada a um gerador de mesa, de 1 kW de potência, fabricado pela Rigaku Denki. Ela é uma câmara de alta precisão, cujas medidas dos parâmetros de rede podem ser comparadas com os dados da literatura ou associadas à composição da amostra obtida por outra técnica (TGA), para uma estimativa da composição inicial e final da amostra.

4.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A instalação e alinhamento da câmara de alta temperatura, no goniômetro SG-8, obedeceu as especificações do catálogo fornecido

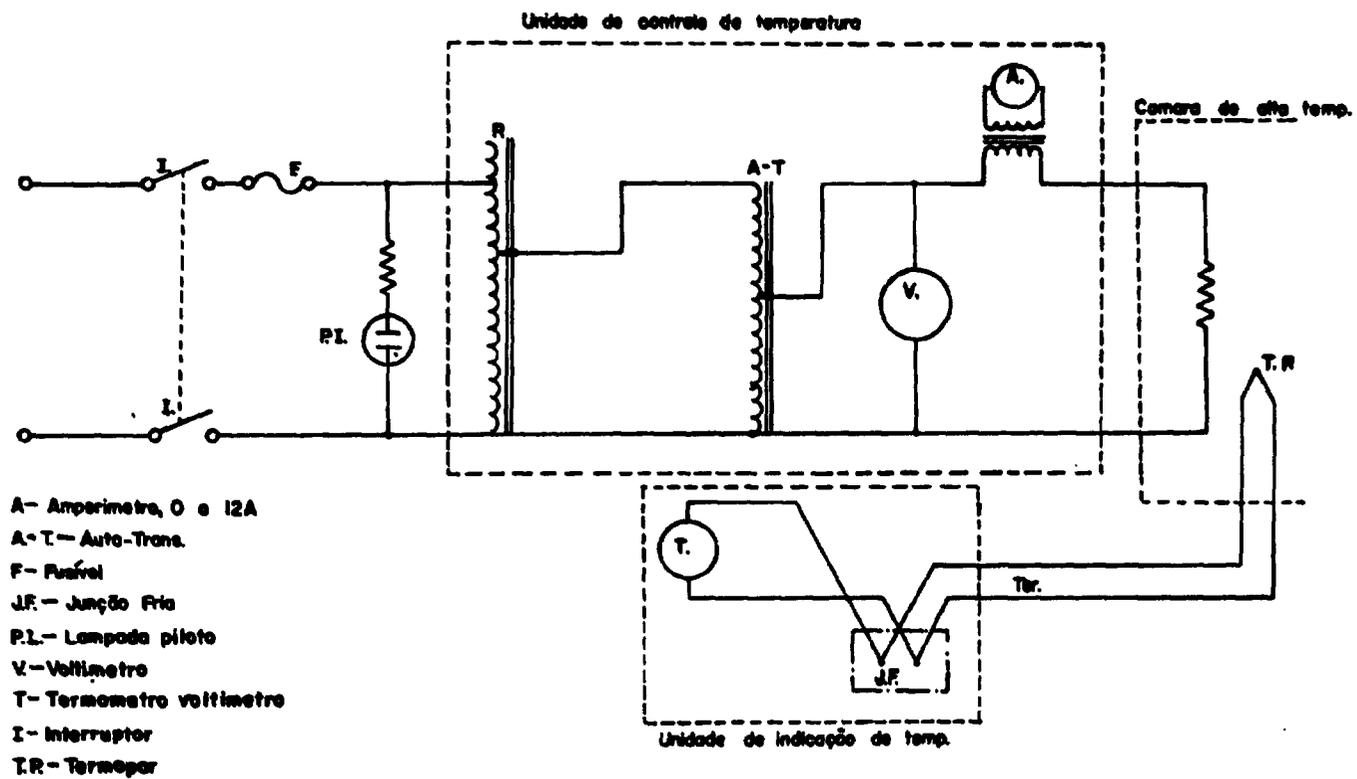


FIGURA 4.5. DIAGRAMA DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA.

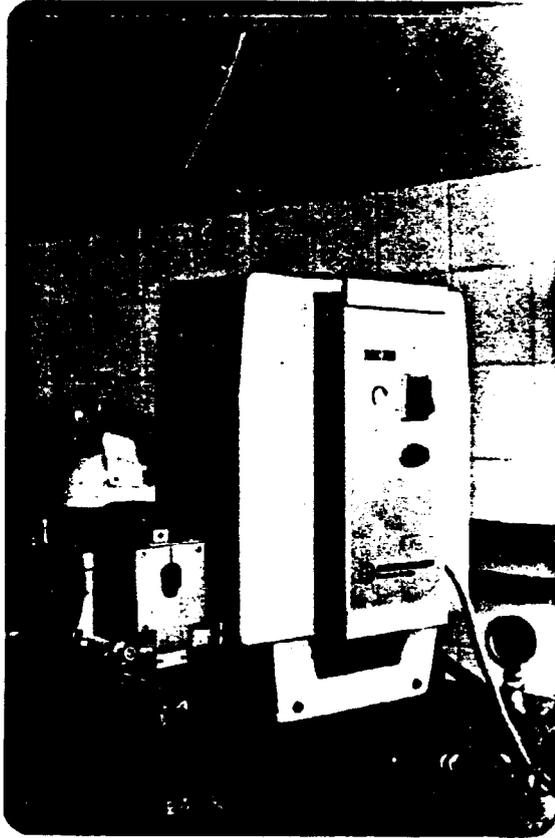


FIGURA 4.6. CÂMARA DE GUINIER-HÄGG.

pelo fabricante.

Antes do início de cada série de medidas a câmara era evacuada ($\sim 10^{-3}$ torr.), utilizando-se uma bomba mecânica, após o qual era preenchida com a atmosfera de trabalho. Quando o fluxo de gás de sejado era obtido, iniciava-se o aumento da temperatura. O fluxo foi controlado através da válvula de regulação de pressão, do cilindro, e por um medidor de fluxo de alta precisão, fabricado pela Union Carbide.

Os gases foram fornecidos pela Oxigênio do Brasil S.A., com as seguintes especificações, Tabela 4.3.

TABELA 4.3. ARGÔNIO ULTRA-PURO (Ar-U)

Pureza	~ 99,995%
O ₂	< 5 vpm
H ₂ O	< 5 vpm
N ₂	- 15,3 vpm

A pressão parcial de oxigênio, desses gases, foi determinada pelo CMN/IPEN, utilizando um elétrolito sólido de $ZrO_2 + 10\% Y_2 O_3$. Os valores obtidos foram:

Ar-U (série-A) - 157 ± 43 ppm

Ar-U (série-B) - 144 ± 32 ppm

Este aumento na concentração de oxigênio, no Ar-U, é provavelmente devido à utilização de tubos plásticos e válvulas não adequadas para esse tipo de gás.

4.3.1. Série TA

Com as amostras-A, foram realizadas três séries de experimentos: TA-1, TA-2 e TA-3. As Tabelas 4.4. e 4.5. apresentam as condições experimentais de cada difratograma das séries TA-1 e TA-2.

TABELA 4.4. SÉRIE TA-1

DIFRATOGRAMA	ATMOSFERA	TEMPERATURA	TEMPO P/ EQUILÍBRIO	FLUXO GÁS
TA-1-1	ar	25°C	-----	-----
TA-1-2	ar	25°C	-----	-----
TA-1-3	Ar-U	165°C	16:00 hs	-200 cc/min
TA-1-4	Ar-U	350°C	10:30 hs	210 cc/min
TA-1-5	Ar-U	460°C	16:30 hs	180 cc/min
TA-1-6	Ar-U	620°C	16:00 hs	180 cc/min
TA-1-7i	Ar-U	800°C	ZERO	170 cc/min
TA-1-7ii	Ar-U	810°C	25:00 hs	180 cc/min
TA-1-8	AR-U	950°C	ZERO	180 cc/min
TA-1-9	ar	25°C	30 dias	-----

Além dos difratogramas normais, foram estudados, utilizando-se o sistema "step-scan", os seguintes picos:

Série TA-1 - Picos β (511), (531) e (600)

Série TA-2 - Picos β (220), (531) e (600)

A série TA-3 foi realizada sob condições diferentes das duas anteriores. Seu principal objetivo foi observar as transformações que ocorrem durante a oxidação, para o estabelecimento das condições e parâmetros para a série TB.

TABELA 4.5. SÉRIE TA-2

DIFRATOGRAMA	ATMOSFERA	TEMPERATURA	TEMPO P/ EQUILÍBRIO	FLUXO GÁS
TA-2-1	Ar-U	22 ^o C	-----	150 cc/min
TA-2-2	Ar-U	530 ^o C	17:45 hs	200 cc/min
TA-2-3	Ar-U	835 ^o C	16:25 hs	150 cc/min
TA-2-4	Ar-U	1070 ^o C	14:15 hs	270 cc/min
TA-2-5	Ar-U	1080 ^o C	38:45 hs	220 cc/min
TA-2-6	Ar-U	1070 ^o C	62:00 hs	170 cc/min
TA-2-7	Ar-U	995 ^o C	14:50 hs	150 cc/min
TA-2-8	Ar-U	908 ^o C	14:00 hs	120 cc/min
TA-2-9	AR-U	908 ^o C	38:00 hs	120 cc/min
TA-2-10	ar	20 ^o C	-----	-----
TA-2-11	ar	25 ^o C	-----	-----
TA-2-12	ar	23 ^o C	-----	-----

Na série TA-3, a amostra foi aquecida em argônio-U até a temperatura de 145^oC, sendo posteriormente aumentada por duas vezes (para 280^oC e 330^oC), durante o experimento. Também foi injetada uma mistura de gases, Ar (80%) e O₂ (20%), por nove vezes no interior da câmara, sem interrupção do fluxo de gás. O objetivo dessas mudanças nos parâmetros (Po₂ e T), foi acelerar a oxidação e observar as modificações no difratograma.

4.3.2. SÉRIE TB

Com as amostras B, foram realizadas três séries de experimentos (TB-1, TB-2 e TB-3). Cada uma dessas séries foi realizada em temperaturas constantes (oxidação isotérmica): 235 ± 5^oC, 170 ± 5^oC e 275 ± 5^oC, respectivamente.

O comportamento dos picos foi acompanhado através de difratogramas normais, que eram tirados geralmente de 24 em 24 horas. Alguns picos foram estudados utilizando-se o "step-scan". As características da série TB são apresentadas na Tabela 4.6., a seguir:

Os resultados do "step-scan" eram impressos em fita de papel e enviados ao Centro de Processamento de Dados do IPEN, para serem analisados pelo programa ANACRON, desenvolvido por Antonio Gouveia e Carlos H. Mesquita. O programa foi adaptado a esse tipo de análise. Ele ajusta os dados a gaussianas simples ou modifica as à direita e/ou à esquerda.

O programa ANACRON fornece as seguintes informações sobre os dados (para cada pico observado).

- número de picos observado,
- altura dos picos, corrigida com relação ao BG,
- área real e porcentual,
- posição (2θ),
- largura à meia altura,
- gráfico do ajuste, com os pontos experimentais e calculados,
- gráfico dos resíduos e
- gráfico probabilístico.

Todos os valores calculados eram fornecidos com o erro padrão assintótico.

TABELA 4.6. SÉRIE TB

	TB-1	TB-2	TB-3
Picos estudados utilizando o Step-Scanning	β - 311 α - 200	β - 311 β - 111 α - 200	β - 311 e 111 α - 200 e 220
Temperatura de trabalho em $^{\circ}\text{C}$	$235 \pm 5^{\circ}\text{C}$	$170 \pm 5^{\circ}\text{C}$	$275 \pm 5^{\circ}\text{C}$
Fluxo de gás	-153cc/min	-144cc/min	-169cc/min
Início do experimento	04/09/80	25/09/80	13/10/80
Fim do experimento	16/09/80	07/10/80	27/10/80
Tempo total de tratamento térmico	17375 min.	17191 min.	20043 min.

4.3.3. TEMPERATURA AMBIENTE

As amostras foram analisadas antes e após o tratamento térmico, utilizando uma câmara de alta precisão (diagrama de pó), Guinier-Hägg.

A amostra era triturada, manualmente, em um almofariz de ágata. Além de ser possível observar quantas fases estão presentes pode-se estimar a composição (O/U) das amostras, comparando o valor do parâmetro de rede medido com tabelas, encontradas na literatura^{2,25}, associando o parâmetro de rede com a composição estequiométrica.

CAPÍTULO V

5. DADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÉRIE TA

O comportamento dos picos de difração para as séries TA-1 e TA-2, em função da temperatura, é apresentado nas Tabelas 5.1. e 5.2., respectivamente.

TABELA 5.1. SÉRIE TA-1

DIFRATO GRAMA Nº	TEMPERA TURA	TEMPO/ EQUIL.	PICO β -511		PICO β -531		PICO β -600	
			2 θ	ALTURA	2 θ	ALTURA	2 θ	ALTURA
TA-1-3	165°C	16:00hs	82.6°	1808cps	97.44°	1680cps	99.32°	1050cps
TA-1-4	350°C	10:30hs	82.44°	2160cps	97.24°	1950cps	99.10	1300cps
TA-1-5	460°C	16:30hs	82.34°	2500cps	97.06°	2000cps	98.96	1300cps
TA-1-6	625°C	16:00hs	82.12°	2640cps	95.86°	2280cps	97.72	1460cps
TA-1-7	810°C	25:00hs	81.92°	2968cps	96.56°	2550cps	98.38	1650cps

Os parâmetros de rede para a série TA-1, Tabela 5.3., são com parados com os valores obtidos por Gronvold¹⁰, para o $UO_{2,00}$, $UO_{2,05}$ e $UO_{2,10}$, Tabela 5.4.

Pode-se observar nos dados apresentados na Tabelas 5.1. e 5.2., que houve um aumento sistemático das intensidades dos picos com a temperatura.

Nas Tabelas 5.3. e 5.4., observa-se a variação do parâmetro

TABELA 5.2. SÉRIE TA-2

DIFRATO GRAMA Nº	TEMPERA TURA	TEMPO/ EQUIL.	PICO β -220		PICO β -531		PICO β -600	
			2θ	ALTURA	2θ	ALTURA	2θ	ALTURA
TA-2-2	525°C	17:45hs	42.10°	-----	97.12°	2014cps	98.98°	1407cps
TA-2-3	330°C	16:25hs	41.95°	7579cps	97.70°	2511cps	98.54	1731cps
TA-2-4	1080°C	14:15hs	41.77°	8200cps	96.32°	2584cps	98.14	1894cps
TA-2-5	1080°C	38:45hs	41.73°	8351cps	96.28°	2682cps	98.12	1751cps
TA-2-6	1070°C	62:00hs	41.74°	8281cps	96.30°	2496cps	98.12	1691cps
TA-2-7	993°C	14:50hs	41.74°	7872cps	96.38°	2503cps	98.22	1767cps
TA-2-8	910°C	14:00hs	41.77°	7512cps	96.52°	2369cps	98.32	1699cps
TA-2-9	910°C	38:00hs	41.77°	7513cps	96.50°	2459cps	98.32	1718cps

TABELA 5.3. PARÂMETROS DE REDE DA AMOSTRA-1 (SÉRIE TA-1).

TEMPERATURA °C	PARÂMETROS DE REDE EM ANGSTROM (Å)		
	β -511	β -531	β -600
25	5.464	5.463	5.464
165	5.472	5.471	5.471
350	5.480	5.480	5.480
460	5.486	5.487	5.486
625	5.496	5.496	5.496
810	5.509	5.509	5.509

TABELA 5.4. PARÂMETROS DE REDE DA AMOSTRA-1 E OBTIDOS POR GRONVOLD¹⁰, EM (Å).

TEMPERATURA °C	GRONVOLD			AMOSTRA-1
	UO _{2,00}	UO _{2,05}	UO _{2,10}	
20	5.4704	-	5.4696	-
25	-	-	-	5.464
138	-	-	5.4769	-
165	-	-	-	5.472
250	5.4839	-	-	-
260	-	-	5.4841	-
350	-	-	-	5.480
397	-	-	5.4896	-
456	-	5.4907	-	-
460	-	-	-	5.486
520	-	5.4943	-	-
522	5.4988	-	-	-
536	-	-	5.4936	-
599	-	-	5.4936	-
607	-	5.4980	-	-
625	-	-	-	5.496
661	5.5087	-	-	-
724	-	5.5052	-	-
778	5.5153	-	-	-
785	-	-	5.5038	-
810	-	-	-	5.509
946	5.5246	-	-	-
951	-	5.5194	-	-
969	-	-	5.5148	-

de rede em função da temperatura. A partir dos dados da Tabela 5.4, foram calculados os coeficientes de expansão térmica para o UO_{2+x} , das seguintes amostras: amostra da série TA-1 e amostras estudadas por Gronvold¹⁰ ($UO_{2,00}$, $UO_{2,05}$ e $UO_{2,10}$), Figura 5.1.

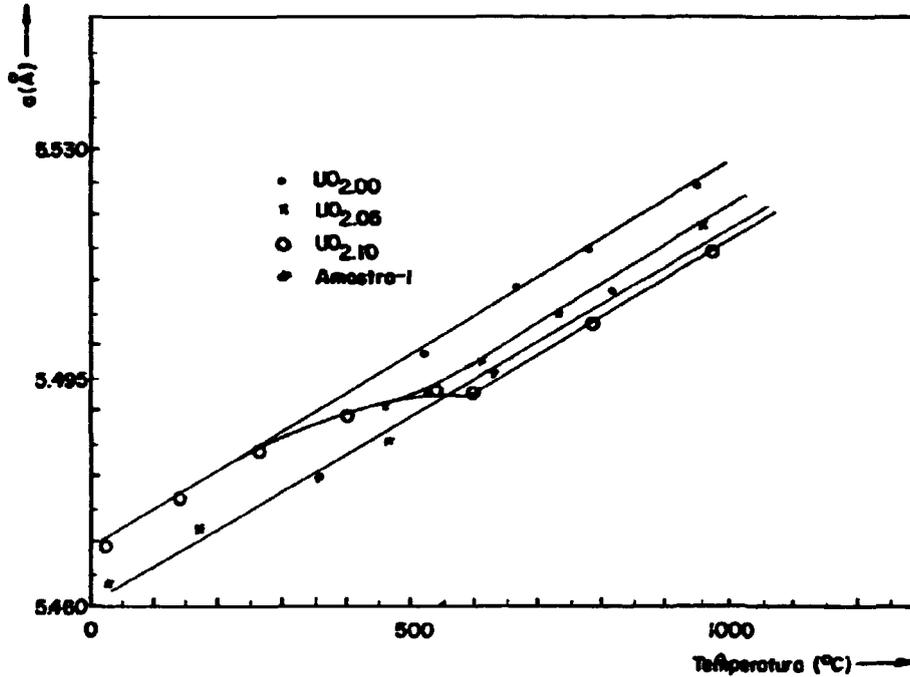


FIGURA 5.1. VARIACÃO DO PARÂMETRO DE REDE, DO UO_{2+x} , COM A TEMPERATURA.

Segundo Gronvold¹⁰, o $UO_{2,00}$ constitui uma única fase na faixa de temperatura 20 a $946^{\circ}C$, apresentando um coeficiente de expansão térmica linear da ordem de $10,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$, que representa muito bem a dependência da constante da rede em função da temperatura. Por outro lado, o composto $UO_{2,05}$ consiste de duas fases abaixo e uma acima de $460^{\circ}C$, o composto $UO_{2,10}$ possui também duas fases abaixo de $550^{\circ}C$, sendo homogênea acima dessa temperatura.

O ajuste dos pontos para essas três fases forneceu as seguintes equações lineares:

$$\begin{aligned}
 UO_{2,00} \text{ para } T \geq 20^{\circ}C, \quad a &= 5,468 (1 + \alpha T) \quad \text{onde } \underline{\alpha} = 10,7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}, \\
 UO_{2,05} \text{ para } T \geq 456^{\circ}C, \quad a &= 5,464 (1 + \alpha T) \quad \text{onde } \underline{\alpha} = 10,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}, \\
 UO_{2,10} \text{ para } T \geq 536^{\circ}C, \quad a &= 5,459 (1 + \alpha T) \quad \text{onde } \underline{\alpha} = 10,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1},
 \end{aligned}$$

O ajuste dos dados da série TA-1 fornece as seguintes equações:

para $T \geq 25^{\circ}\text{C}$ - $a = 5,462 (1 + \alpha T)$ onde $\alpha = 10,2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,
 para $T \geq 165^{\circ}\text{C}$ - $a = 5,461 (1 + \alpha T)$ onde $\alpha = 10,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,
 para $T \geq 350^{\circ}\text{C}$ - $a = 5,457 (1 + \alpha T)$ onde $\alpha = 11,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

A Figura 5.1. apresenta a variação do parâmetro de rede em função da temperatura. Pode-se observar que as amostras estudadas por Gronvold¹⁰ apresentam uma região (400 - 600°C), onde o parâmetro de rede não varia com a temperatura, caracterizando uma homogeneização da amostra. A amostra-1 não apresenta um gráfico totalmente linear, indicando uma pequena oxidação para $T < 350^{\circ}\text{C}$ e uma pequena redução em temperaturas maiores que 700°C ; estando a composição final da amostra entre 2,05 e 2,10. Essas observações são válidas, uma vez que na série-B estudou-se a oxidação do UO_2 em temperaturas inferiores a 300°C . Após a oxidação a 165°C a composição da amostra era de aproximadamente 2,10. Como o gás possui baixa pressão de oxigênio, e está fluindo continuamente através da câmara, em temperaturas maiores que 600°C o equilíbrio do sistema favoreceu a liberação de oxigênio pela amostra, provocando uma pequena redução da mesma. Nas amostras estudadas por Gronvold¹⁰ não ocorre esse fato, provavelmente porque as amostras estavam lacradas dentro de capilares de quartzo com quantidades de oxigênio constantes.

Os valores obtidos para o coeficiente de expansão térmica estão dentro da faixa apresentada na literatura, por vários autores (Tabela 3.1.). Levando em consideração os comentários acima e os resultados de Gronvold¹⁰, o valor considerado para a amostra-1 foi de $10,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

A série TA-3 objetivou mostrar a ordem das fases formadas durante a oxidação e fornecer parâmetros para a próxima série de medidas. O comportamento dos picos de difração forneceu as seguintes informações, Figuras 5.2. e 5.3.:

- decréscimo na intensidade dos picos UO_2 ,
- aparecimento das linhas de uma nova fase cúbica (provavelmente U_4O_9),
- a altura, do pico β -311, da nova fase ultrapassa a altura do UO_2
- desaparecimento quase que total do pico β -311 do UO_2 enquanto que em β -220 as duas fases se confundem,
- formação de um novo pico na posição do UO_2 , sem alterar o pico do U_4O_9 , formando um dubleto ((311 mais 131) e 113) que caracteriza a formação de outra fase que é tetragonal (provavelmente U_3O_7);

- afastamento e aumento da intensidade dos picos do dubleto, com o tempo de tratamento,
- observa-se que a velocidade e comportamento de transformação é diferente para diferentes picos.

As Figuras 5.4., 5.5., 5.6. e 5.7., apresentam os perfis de difração das seguintes amostras: série-A sem tratamento, séries TA-1, TA-2 e TA-3 após tratamentos térmicos.

O perfil de difração da série TA-3 foi indexado e calculados os parâmetros de rede da composição final:

$$a = 5,401 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c = 5,506 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

Comparando esse resultado com os apresentados por Aronson, Roof e Belle², a composição final dessa amostra foi estimada como sendo aproximadamente 2,30.

BETA - 311

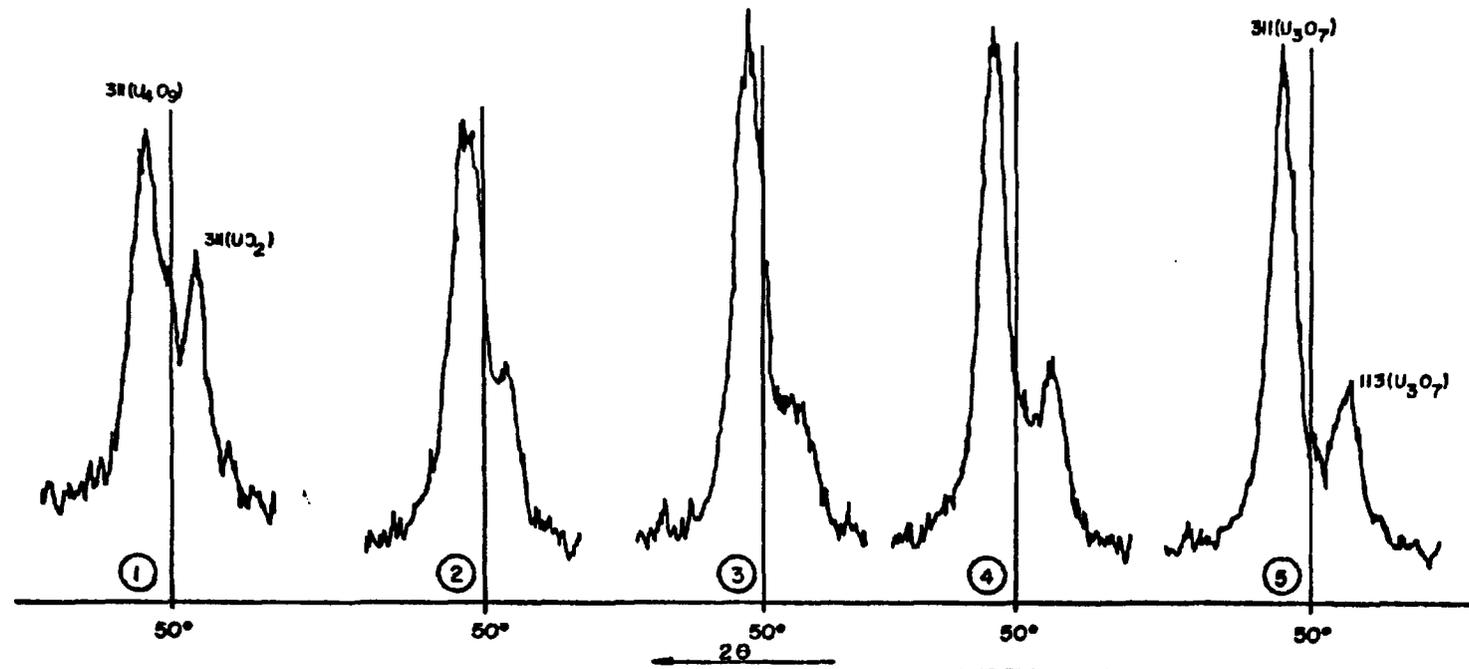


FIGURA 5.2. COMPORTAMENTO DA REFLEXÃO 311, DURANTE A OXIDAÇÃO (SERIE TA-3).

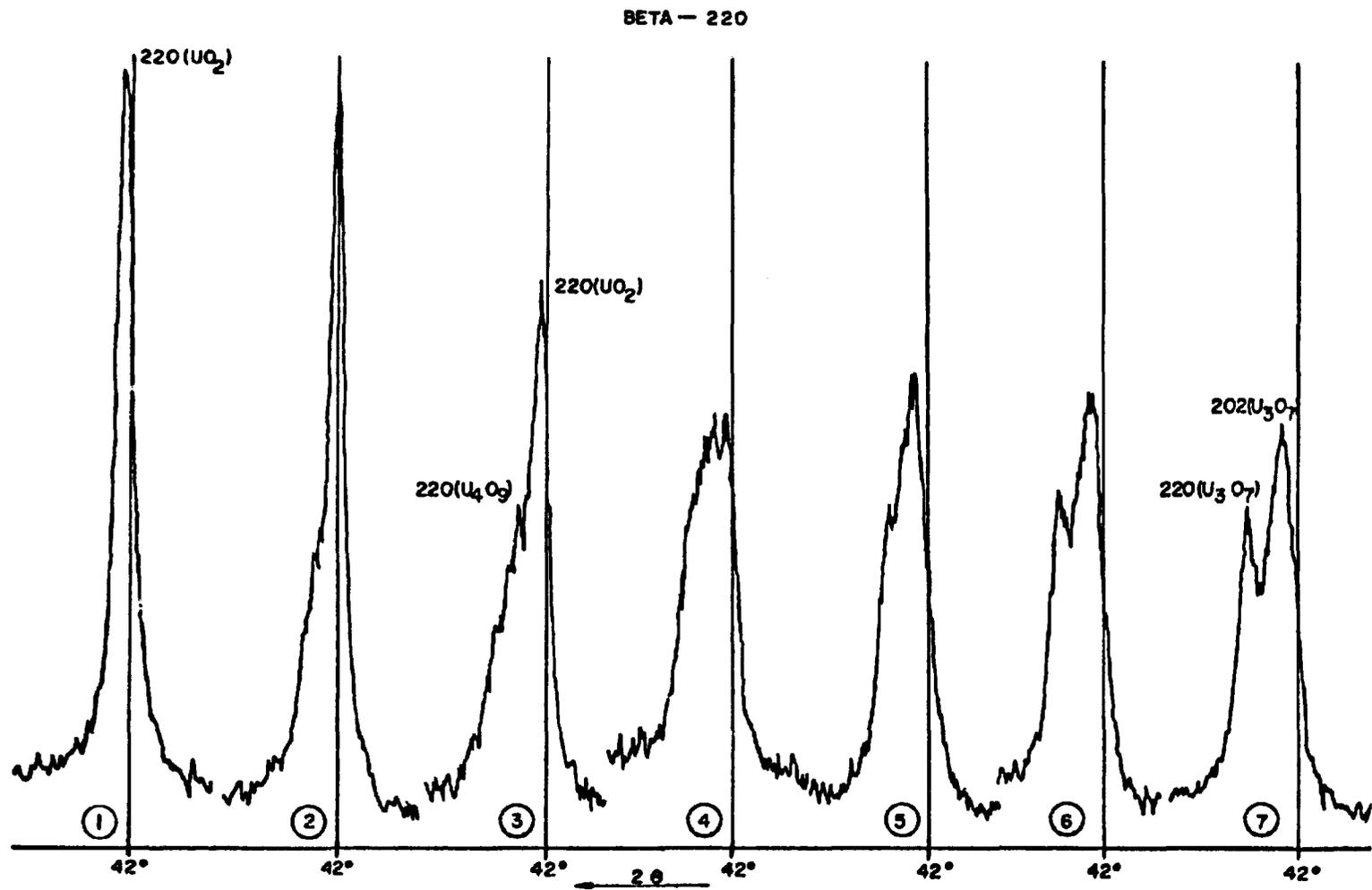


FIGURA 5.3. COMPORTAMENTO DA REFLEXÃO B-220, DURANTE A OXIDAÇÃO (SERIE TA-3).

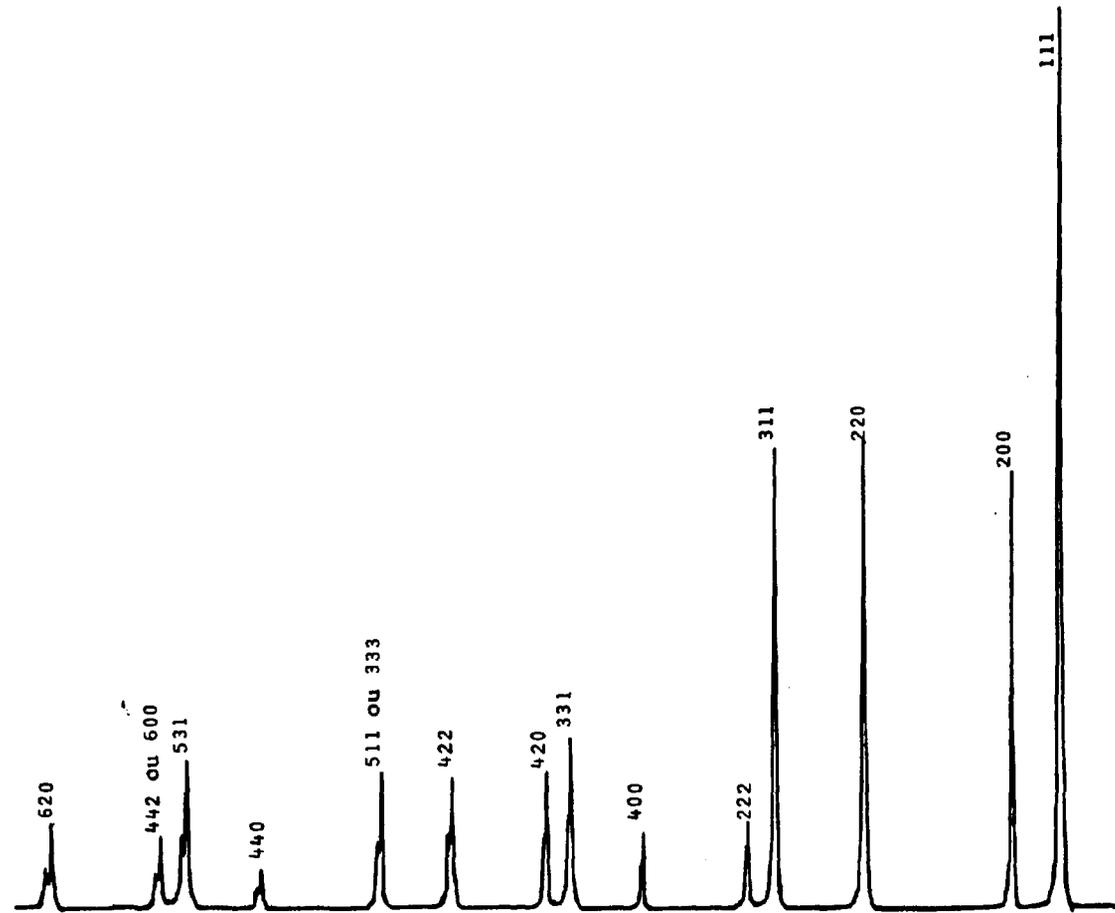


FIGURA 5.4. AMOSTRA-A SEM TRATAMENTO TÉRMICO (SIMETRIA CÚBICA).

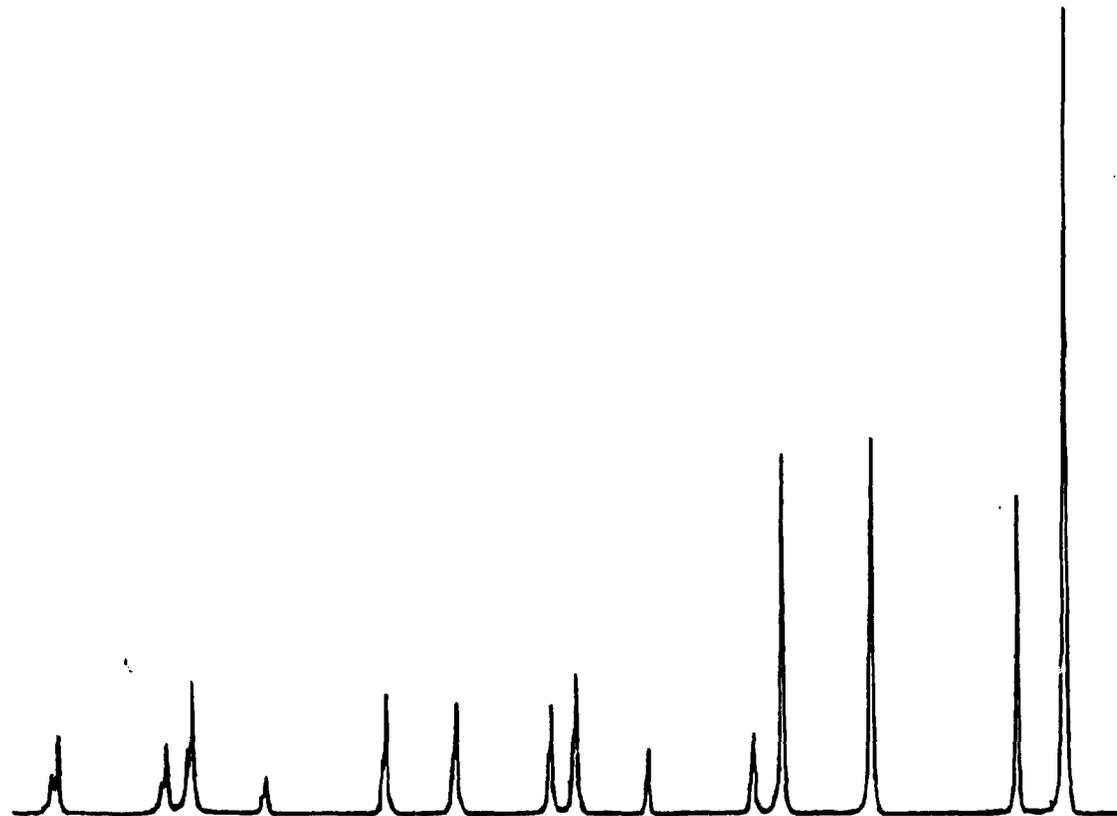


FIGURA 5.6. AMOSTRA-A APÓS TRATAMENTO TÉRMICO (SÉRIE TA-2).

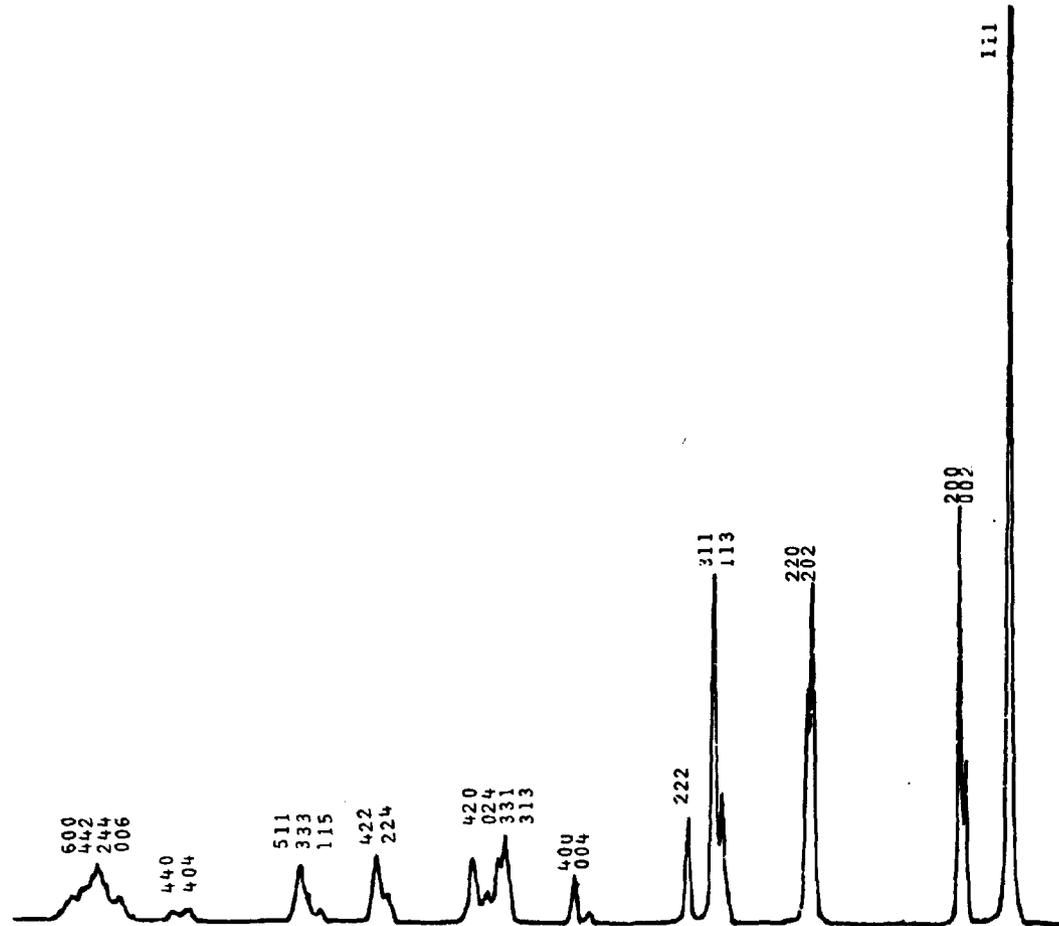


FIGURA 5.7. AMOSTRA-À APÓS TRATAMENTO TÉRMICO, APRESENTANDO SIMETRIA TETRAGONAL (SÉRIE TA-3)

5.2. SÉRIE TB

Os dados apresentados nas Tabelas 5.5. a 5.10., com exceção do parâmetro de rede, foram calculados utilizando-se os pontos experimentais, pelo programa ANACRON.

Devido ao pequeno número de pontos obtidos e à falta de resolução no cálculo da área e largura à meia altura dos picos, quando estes eram muito pequenos, tornou-se impossível fazer os cálculos utilizando a área dos picos e, também, fazer maiores considerações sobre o aumento do tamanho médio dos cristalitos (da fase em formação). O tamanho médio dos cristalitos está associado à largura à meia altura dos picos de difração.⁷

Além do programa ANACRON foi utilizado o SAS (Statistical Analysis System), na análise dos dados. Foram fornecidas as alturas das linhas para as duas fases (ANACRON), I_1 (UO_2) e I_2 (U_4O_9), e seus respectivos tempos de tratamento. Os cálculos efetuados pelo SAS foram:

- valores de $f = (I_2 / (I_1 + I_2)) \approx$ concentração do U_4O_9 , que é a fração de conversão do UO_2 em U_4O_9 ;
- valores de Kt , utilizando as equações 3.1. e 5.1., onde K é a constante de taxa;
- as energias de ativação, obtidas a partir dos gráficos $\ln K \times 1/T$.

As análises quantitativas, utilizando-se a difração de raios-X, devem basear-se na intensidade integrada (área) dos picos em lugar da intensidade da linha (altura), porque essa última diminui quando o tamanho médio dos cristalitos são menores que aproximadamente $0,1 \mu$ (1000 \AA)¹⁵.

Quando a nova fase começa a ser formada os cristalitos são muito pequenos, não sendo portanto possível determinar o início da nova fase. Pelos dados das Tabelas 5.5. a 5.10., pode-se observar que o limite de detecção é da ordem de 20%. No entanto, é observado um decréscimo na altura dos picos da UO_2 , cujo tamanho médio dos cristalitos permanece invariável devido ao tratamento térmico durante a sinterização e redução do material.

Somente a área do pico β -311, a 235°C , apresentou um comportamento regular durante a transformação. Na tentativa de estimar o erro, devido à utilização da altura em lugar da área dos picos, nos cálculos de K (constante de taxa), ela foi calculada utilizando a área. O resultado foi:

TABELA 5.5. SÉRIE B-1 (235°) REFLEXÃO β-311.

D A T A	TEMPO DE TRATA MENTO (min)	TEMPERA TURA (°C)	UO ₂					U ₄ O ₉				
			ALTURA (cont/seg)	CENTRO 2θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)	ALTURA (cont/seg)	CENTRO 2θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)
04/69	44	230	4732 ± 49	49,914 ±0,001	100	0,247 ±0,003	5,471	-	-	-	-	-
05/09	1180	238	3662 ± 22	49,924 ±0,001	64,1 ±1,1	0,235 ±0,002	5,470	1010 ± 15	50,349 ±0,004	35,9 ±1,3	0,477 ±0,014	5,427
05/09	1425	235	3557 ± 27	49,923 ±0,001	63,1 ±1,5	0,238 ±0,002	5,470	1070 ± 24	50,359 ±0,005	36,9 ±1,9	0,463 ±0,020	5,426
06/09	2760	240	2934 ± 20	49,925 ±0,001	51,9 ±0,8	0,246 ±0,002	5,470	1477 ± 16	50,425 ±0,002	48,1 ±1,1	0,454 ±0,007	5,419
07/09	4085	230	2531 ± 20	49,930 ±0,001	46,3 ±0,8	0,249 ±0,003	5,469	1669 ± 17	50,453 ±0,002	53,7 ±1,2	0,439 ±0,007	5,416
08/09	5810	233	2226 ± 26	49,931 ±0,001	40,7 ±1,0	0,252 ±0,004	5,469	1930 ± 21	50,475 ±0,002	59,3 ±1,3	0,423 ±0,008	5,414
09/09	6973	235	2019 ± 22	49,930 ±0,001	37,7 ±0,8	0,256 ±0,004	5,469	2045 ± 18	50,480 ±0,002	62,3 ±1,2	0,418 ±0,005	5,414
10/09	8405	235	1727 ± 25	49,927 ±0,002	34,1 ±0,9	0,261 ±0,005	5,470	2141 ± 20	50,482 ±0,002	65,9 ±1,3	0,408 ±0,005	5,413
11/09	9831	232	1489 ± 27	49,932 ±0,002	29,4 ±1,0	0,269 ±0,006	5,469	2282 ± 24	50,515 ±0,002	70,6 ±1,7	0,422 ±0,006	5,410
12/09	11267	231	1318 ± 28	49,900 ±0,003	28,6 ±1,1	0,285 ±0,008	5,472	2424 ± 26	50,469 ±0,002	71,4 ±1,8	0,387 ±0,006	5,415
13/09	12933	235	1172 ± 21	49,946 ±0,003	26,1 ±0,8	0,304 ±0,007	5,468	2605 ± 18	50,518 ±0,001	73,9 ±1,2	0,388 ±0,003	5,410
15/09	15606	230	989 ± 23	49,947 ±0,004	23,3 ±1,0	0,317 ±0,010	5,467	2741 ± 22	50,516 ±0,001	76,7 ±1,4	0,377 ±0,004	5,410
16/09	17040	235	846 ± 16	49,952 ±0,003	22,8 ±0,8	0,362 ±0,009	5,467	2809 ± 16	50,523 ±0,001	77,2 ±1,1	0,369 ±0,003	5,409

TABELA 5.6. SÉRIE B-1 (235°C) REFLEXÃO α -200.

D A T A	TEMPO DE TRATA MENTO (min)	TEMPERA		UO ₂				U ₄ O ₉				
		TURA (°C)	ALTURA (cont/seg)	CENTRO 2 θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)	ALTURA (cont/seg)	CENTRO 2 θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)
06/09	2888	240	2922 ± 31	32,771 ±0,003	34,8 ±0,8	0,294 ±0,005	5,466	4750 ± 23	33,115 ±0,002	65,2 ±1,0	0,338 ±0,004	5,411
07/09	4210	235	2454 ± 26	32,772 ±0,003	30,5 ±0,7	0,309 ±0,006	5,466	5262 ± 24	33,132 ±0,002	69,5 ±1,0	0,328 ±0,003	5,408
08/09	5490	232	2169 ± 24	32,784 ±0,004	28,1 ±0,7	0,323 ±0,007	5,464	5600 ± 24	33,148 ±0,001	71,9 ±1,0	0,320 ±0,003	5,406
09/09	7346	230	1847 ± 23	32,788 ±0,005	26,2 ±0,8	0,355 ±0,009	5,463	5912 ± 29	33,150 ±0,001	73,8 ±1,0	0,313 ±0,002	5,405
10/09	8517	235	1628 ± 23	32,803 ±0,007	26,0 ±1,0	0,389 ±0,013	5,461	5936 ± 39	33,155 ±0,001	74,0 ±1,4	0,303 ±0,002	5,405
11/09	9945	230	1413 ± 24	32,822 ±0,009	25,2 ±1,1	0,431 ±0,016	5,458	6049 ± 57	33,167 ±0,001	74,8 ±1,3	0,299 ±0,002	5,403
12/09	11398	235	1714 ± 27	32,971 ±0,005	43,0 ±1,0	0,637 ±0,006	5,434	5306 ± 35	33,172 ±0,000	57,0 ±0,7	0,273 ±0,002	5,402
15/09	15718	240	1494 ± 26	32,968 ±0,005	34,0 ±0,8	0,657 ±0,007	5,434	6015 ± 33	33,172 ±0,000	63,0 ±0,7	0,278 ±0,001	5,402
16/09	17158	235	1377 ± 28	32,969 ±0,006	35,6 ±0,9	0,677 ±0,008	5,434	6042 ± 35	33,174 ±0,000	64,4 ±0,8	0,280 ±0,002	5,402

TABELA 5.7. SÉRIE B-2 (170°C) REFLEXÃO B-311.

D A T A	TEMPO DE TRATA MENTO (min)	TEMPERA TURA (°C)	UO ₂					U ₄ O ₉				
			ALTURA (cont/seg)	CENTRO 2θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)	ALTURA (cont/seg)	CENTRO 2θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)
24/09	0	20	3319 ± 32	50,000 ±0,001	100	0,249 ±0,003	5,462	-	-	-	-	-
25/09	147	169	4966 ± 47	49,913 ±0,001	100	0,270 ±0,003	5,471	-	-	-	-	-
26/09	1224	170	4777 ± 49	49,924 ±0,001	100	0,252 ±0,003	5,470	-	-	-	-	-
28/09	4443	170	4471 ± 34	49,929 ±0,008	100	0,229 ±0,002	5,469	-	-	-	-	-
29/09	5593	170	4125 ± 15	49,945 ±0,003	60,3 ±0,7	0,217 ±0,001	5,468	629 ± 11	50,107 ±0,006	39,7 ±1,1	0,938 ±0,017	5,451
30/09	7014	170	3939 ± 20	49,948 ±0,005	55,8 ±1,1	0,219 ±0,001	5,467	629 ± 16	50,139 ±0,011	44,2 ±1,1	1,088 ±0,033	5,448
01/10	8566	170	4029 ± 19	49,940 ±0,000	57,2 ±0,9	0,218 ±0,001	5,468	660 ± 13	50,180 ±0,010	42,8 ±1,5	0,996 ±0,024	5,444
03/10	11281	168	3794 ± 25	49,962 ±0,000	54,3 ±2,5	0,213 ±0,002	5,466	661 ± 45	50,249 ±0,024	45,7 ±4,9	1,029 ±0,072	5,437
06/10	15624	170	3675 ± 35	49,942 ±0,001	66,2 ±1,8	0,230 ±0,003	5,468	698 ± 19	50,421 ±0,011	33,8 ±2,2	0,617 ±0,033	5,419
07/10	17052	165	3620 ± 30	49,941 ±0,001	67,2 ±1,6	0,235 ±0,002	5,468	731 ± 19	50,434 ±0,010	32,8 ±1,8	0,568 ±0,025	5,418
08/10	-	20	2906 ± 25	49,979 ±0,001	68,5 ±1,7	0,259 ±0,003	5,464	581 ± 16	50,508 ±0,010	31,5 ±1,9	0,597 ±0,030	5,411

TABELA 5.8. SÉRIE B-2 (170°C) REFLEXÃO α -200.

D A T A	TEMPO DE TRATA MENTO (min)	TEMPERA TURA (°C)	ALTURA (cont/seg)	UO ₂				ALTURA (cont/seg)	U ₄ O ₉			
				CENTRO 2 θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)		CENTRO 2 θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)
25/09	66	170	6807 \pm 35	32,783 \pm 0,001	100	0,257 \pm 0,002	5,464	-	-	-	-	-
26/09	1338	170	6427 \pm 73	32,780 \pm 0,001	100	0,272 \pm 0,004	5,465	-	-	-	-	-
29/09	5722	168	4892 \pm 26	32,781 \pm 0,000	50,13 \pm 0,61	0,225 \pm 0,001	5,465	1681 \pm 23	32,935 \pm 0,003	49,87 \pm 0,95	0,651 \pm 0,006	5,440
30/09	7378	168	4506 \pm 45	32,785 \pm 0,001	43,63 \pm 0,93	0,217 \pm 0,002	5,464	1899 \pm 37	32,947 \pm 0,005	56,37 \pm 1,62	0,665 \pm 0,010	5,438
01/10	8686	170	5390 \pm 43	32,783 \pm 0,002	71,71 \pm 1,56	0,269 \pm 0,003	5,464	1581 \pm 30	33,137 \pm 0,007	28,29 \pm 1,39	0,316 \pm 0,015	5,407
03/10	11402	168	5244 \pm 47	32,780 \pm 0,002	67,22 \pm 1,52	0,265 \pm 0,003	5,465	1847 \pm 31	33,139 \pm 0,006	32,78 \pm 1,44	0,367 \pm 0,014	5,407
06/10	15738	168	4311 \pm 30	32,773 \pm 0,001	56,88 \pm 1,00	0,253 \pm 0,003	5,466	2259 \pm 23	33,142 \pm 0,003	43,12 \pm 1,15	0,367 \pm 0,008	5,407
07/10	17166	170	4250 \pm 32	32,774 \pm 0,001	56,47 \pm 1,08	0,254 \pm 0,003	5,466	2349 \pm 25	33,141 \pm 0,003	43,53 \pm 1,19	0,354 \pm 0,008	5,407
08/10	-	20	2898 \pm 19	32,794 \pm 0,002	58,83 \pm 1,01	0,306 \pm 0,003	5,462	1704 \pm 16	33,191 \pm 0,003	41,17 \pm 1,00	0,365 \pm 0,007	5,399

TABELA 5.9. SÉRIE B-3 (275°C) REFLEXÃO B-311.

D A T A	TEMPO DE TRATA MENTO (min)	TEMPERA TURA (°C)	ALTURA (cont/seg)	U ₀₂				ALTURA (cont/seg)	U ₄₀₉			
				CENTRO 2θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)		CENTRO 2θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)
10/10	-	21	3557 ± 31	49,956 ±0,001	100	0,283 ±0,003	5,647	-	-	-	-	-
13/10	63	275	3905 ± 31	49,863 ±0,001	65,53 ±1,49	0,240 ±0,002	5,476	692 ± 29	49,935 ±0,007	34,47 ±1,97	0,712 ±0,024	5,469
14/10	1281	280	1589 ± 16	49,892 ±0,002	31,57 ±0,62	0,255 ±0,004	5,473	2068 ± 13	50,359 ±0,002	68,43 ±1,01	0,425 ±0,004	5,426
14/10	1691	275	1319 ± 14	49,893 ±0,002	26,73 ±0,55	0,272 ±0,004	5,473	2332 ± 12	50,380 ±0,001	73,27 ±0,93	0,422 ±0,003	5,424
15/10	2743	272	777 ± 14	49,918 ±0,004	20,78 ±0,75	0,344 ±0,010	5,470	2664 ± 14	50,410 ±0,001	79,22 ±1,14	0,383 ±0,003	5,421
15/10	3234	275	714 ± 12	49,931 ±0,005	21,05 ±0,74	0,391 ±0,012	5,469	2815 ± 12	50,417 ±0,001	78,95 ±1,04	0,372 ±0,003	5,420
16/10	4185	272	519 ± 12	49,960 ±0,013	20,53 ±1,26	0,515 ±0,028	5,466	2964 ± 21	50,424 ±0,002	79,47 ±1,47	0,349 ±0,003	5,419
17/10	5637	270	433 ± 14	49,994 ±0,027	21,24 ±2,02	0,638 ±0,005	5,463	3067 ± 41	50,433 ±0,002	78,76 ±2,30	0,334 ±0,003	5,418

TABELA 5.10. SÉRIE B-3 (275°C) REFLEXÃO α -200.

D A T A	TEMPO DE TRATA MENTO (min)	TEMPERA _ TURA (°C)	UO ₂					U ₄ O ₉				
			ALTURA (cont/seg)	CENTRO 2 θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)	ALTURA (cont/seg)	CENTRO 2 θ GRAUS	ÁREA %	LARG. MEIA ALTURA	PARÂM. DE REDE (Å)
10/10	-	21	5044 ± 23	32,759 ±0,001	100	0,299 ±0,002	5,468	-	-	-	-	-
13/10	154	275	6787 ± 189	32,728 ±0,003	81,37 ±3,73	0,292 ±0,003	5,473	1314 ± 128	32,973 ±0,024	18,63 ±2,51	0,345 ±0,030	5,434
14/10	1397	278	1726 ± 105	32,792 ±0,020	28,18 ±2,48	0,421 ±0,023	5,463	5549 ± 184	33,072 ±0,004	71,82 ±3,50	0,333 ±0,004	5,418
14/10	1817	277	2108 ± 64	32,919 ±0,007	45,19 ±1,68	0,560 ±0,006	5,442	4780 ± 78	33,083 ±0,001	54,81 ±1,43	0,300 ±0,003	5,416
15/10	2974	275	1334 ± 45	32,885 ±0,010	31,94 ±1,32	0,629 ±0,011	5,448	5916 ± 59	33,081 ±0,001	68,06 ±1,30	0,302 ±0,002	5,412
16/10	4294	275	1164 ± 32	32,898 ±0,010	29,31 ±1,00	0,665 ±0,012	5,447	6323 ± 41	33,106 ±0,001	70,69 ±0,98	0,295 ±0,002	5,412
17/10	5749	275	1101 ± 32	32,885 ±0,011	27,86 ±1,06	0,686 ±0,015	5,448	6644 ± 44	33,114 ±0,001	72,14 ±1,06	0,294 ±0,002	5,411

$$K = 8,7 \times 10^{-6} \text{ (min.}^{-1}\text{) utilizando a \u00e1rea,}$$

$$K = 8,8 \times 10^{-6} \text{ (min.}^{-1}\text{) utilizando a altura,}$$

indicando que nesse caso deve ter ocorrido somente uma transla\u00e7\u00e3o no gr\u00e1fico $Kt \times t$. O mesmo argumento n\u00e3o pode ser extrapolado pa-
ra as outras temperaturas, pois pode ser que o tamanho dos crista-
litos tenha tido maior influ\u00eancia nos resultados, principalmente
em 170°C , onde eles s\u00e3o muito pequenos, $< 100 \text{ \AA}$ (para uma largura
a meia altura maior que $-0,79$, tem-se crist\u00e1litos $< 100 \text{ \AA}$). Tamb\u00e9m
deve-se considerar que a 235°C os resultados obtidos para a refle-
x\u00e3o β -311, foram excelentes em todos os aspectos (Tabela 5.5.).

A varia\u00e7\u00e3o relativa na intensidade dos picos difratados ($f = I_2/(I_2 + I_1)$), com o tempo, Figura 5.8., para uma dada temperatura e press\u00e3o de oxig\u00eanio constantes, permitiu acompanhar a transfor-
ma\u00e7\u00e3o de fases $\text{UO}_2 \text{---} \text{U}_4\text{O}_9$, bem como determinar alguns par\u00e2metros de
cin\u00e9tica de oxida\u00e7\u00e3o para o UO_2 .

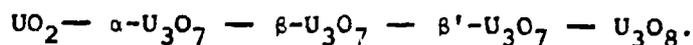
Pode-se observar na Figura 5.8., que as curvas de taxa apre-
sentam forma parab\u00f3lica at\u00e9 a composi\u00e7\u00e3o est\u00e1vel menor que $\text{UO}_{2,25}$
($f < 1$). Segundo Saito²⁴ e Aronson e colaboradores², essa trans-
forma\u00e7\u00e3o parab\u00f3lica implica em um est\u00e1gio de oxida\u00e7\u00e3o controlado
pela difus\u00e3o. Inicialmente, se a difus\u00e3o de oxig\u00eanio ocorre na
estrutura do UO_2 , formando solu\u00e7\u00e3o s\u00f3lido UO_{2+x} numa rea\u00e7\u00e3o mono-
f\u00e1sica, uma equa\u00e7\u00e3o an\u00e1loga \u00e0 equa\u00e7\u00e3o utilizada na condu\u00e7\u00e3o
de calor (equa\u00e7\u00e3o 3.2.), pode ser usada. Por outro lado, se a difu-
s\u00e3o atrav\u00e9s de uma fase tetragonal U_3O_7^* , numa rea\u00e7\u00e3o dif\u00e1sica, \u00e9
o processo que controla a taxa de oxida\u00e7\u00e3o, a equa\u00e7\u00e3o 3.1. ou a
equa\u00e7\u00e3o relacionada 5.1. conhecida como equa\u00e7\u00e3o de Jander¹¹, pode
ser usada:

$$Kt = 1 - (2/3) f - (1-f)^{2/3}, \quad 3.1$$

$$Kt = (1 - (1 - f)^{1/3})^2, \quad 5.1$$

onde f \u00e9 a fra\u00e7\u00e3o de convers\u00e3o de UO_2 em U_3O_7 , t \u00e9 o tempo de rea-
\u00e7\u00e3o e K \u00e9 a constante de taxa e est\u00e1 relacionada com o coeficiente

* Saito²⁴ sugeriu que a oxida\u00e7\u00e3o do UO_2 obedece a seguinte ordem
de transforma\u00e7\u00e3o:



No entanto Andressen²⁴, utilizando difrac\u00e7\u00e3o de n\u00e9utrons, apontou
a similaridade entre as fases $\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$ e U_4O_9 .

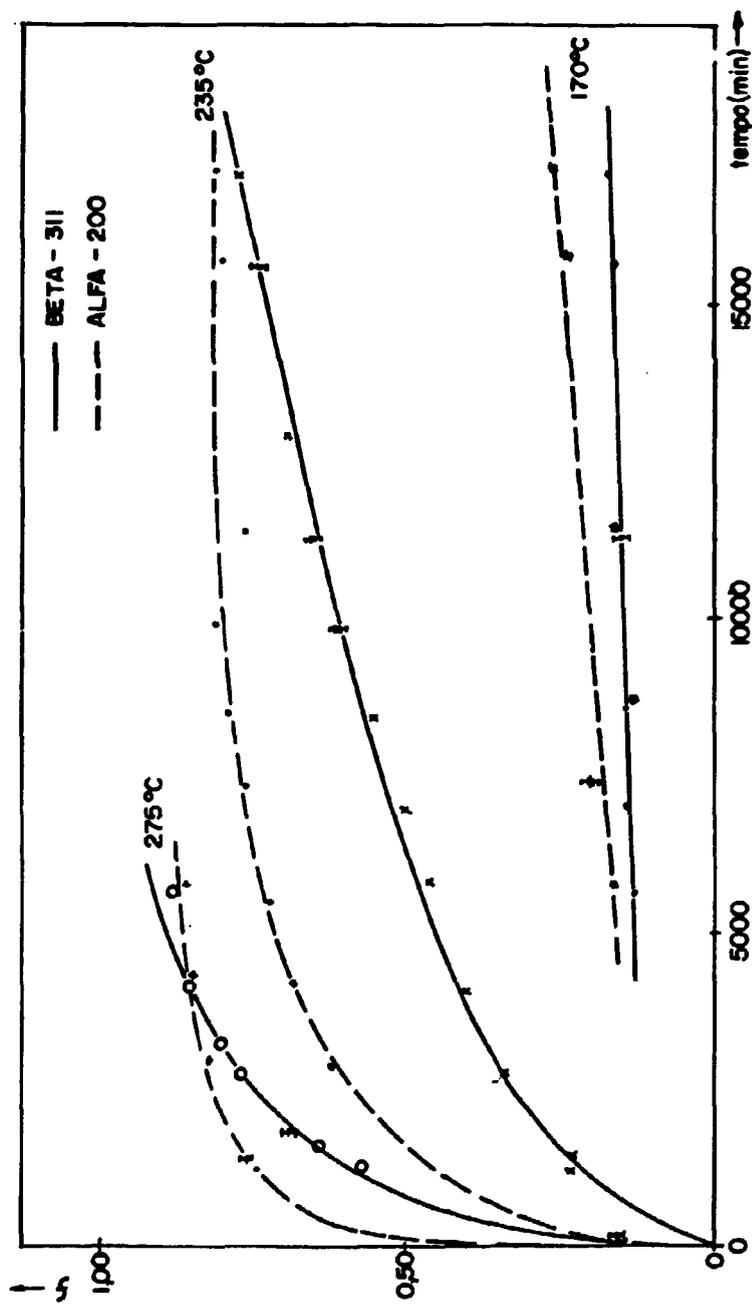


FIGURA 5.8. CURVAS DE TAXA DE OXIDAÇÃO DO UO_{2+x} ATÉ U_4O_9 .

de difusão do oxigênio e o raio médio das partículas, assumindo que elas são esferas uniformes ^{2,11,24}.

Analisando seus resultados de difração de raios-X e cinética (utilizando a técnica de termogravimetria), Saito ²⁴ concluiu que o processo que controla a taxa de oxidação, até a composição U_3O_7 , é a difusão de oxigênio através de uma camada superficial de óxido da nova fase. Portanto a equação 5.1. foi utilizada para analisar seus dados.

As Tabelas 5.11. e 5.12., apresentam os dados obtidos nessa série (série-TB). Como o seu comportamento é semelhante ao observado em trabalhos sobre oxidação ^{2,10,11,20,24}, foram utilizadas as equações 3.1. e 5.1., para interpretá-los.

Os dados referentes ao pico β -111, não puderam ser aproveitados porque sua transformação foi muito rápida e principalmente porque em baixos ângulos (2θ), os picos das duas fases estão muito próximos e não foi possível separá-los, Figura 5.9.

Como inicialmente ($t = 0$), a concentração da fase U_4O_9 é nula ($I_2 = 0$), os gráficos $f \times t$ e $Kt \times t$ deveriam passar na origem. Entretanto, como as amostras foram aquecidas, até atingirem as temperaturas de trabalho, em argônio-U (atmosfera oxidante) e considerando que a oxidação é rápida, principalmente em 235 e 275°C; no tempo $t=0$ tem-se $I_2 \neq 0$. Isso poderia ter sido evitado se a amostra tivesse sido aquecida em uma atmosfera não oxidante.

Considerando esses fatos, os dados foram analisados, utilizando-se as equações 3.1. e 5.1., de duas formas: com intercepto e passando na origem. Os resultados são apresentados nas Tabelas 5.13. (β -311) e 5.14. (α -200).

Vários fatores contribuíram para que nem todos os dados obtidos fossem considerados nos cálculos:

- segundo Saito ²⁴, para $f > 0,7$ os dados começam a se desviarem do ajuste linear. Foi observado que f apresenta diferentes valores dependendo da reflexão estudada e da temperatura;

- no cálculo do erro em f e em Kt não foi levado em conta o erro na temperatura e no tempo, contribuindo para que algumas medidas não estivessem dentro do desvio médio;

- no pico α -200, principalmente, para valores de $f > 0,7$ foi difícil medir a altura do pico do UO_2 que já havia se transformado quase que totalmente em U_4O_9 ;

- os pontos que apresentaram desvios maior que a média, de acordo com os gráficos dos ajustes e resíduos e testes estatísti

TABELA 5.11. PICO B-311

a) $T = 170 \pm 5^{\circ}\text{C}$

TEMPO EM MIN.	INTENSIDADE $\text{UO}_2(\text{cps})=I_1$	INTENSIDADE $\text{U}_4\text{O}_9(\text{cps})=I_2$	$f = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$	$\frac{Kt}{\text{EQUAÇÃO 3.1.}}$	$\frac{Kt}{\text{EQUAÇÃO 5.1.}}$
0	-----	0	0	0	0
147	4966 \pm 47	-----	-----	-----	-----
1224	4777 \pm 49	-----	-----	-----	-----
4443	4471 \pm 34	-----	-----	-----	-----
5593	4125 \pm 15	629 \pm 11	0,132 \pm 0,002	0,0021 \pm 0,0001	0,0021 \pm 0,0001
7014	3939 \pm 20	629 \pm 16	0,138 \pm 0,003	0,0022 \pm 0,0001	0,0023 \pm 0,0001
8566	4029 \pm 19	660 \pm 13	0,141 \pm 0,002	0,0024 \pm 0,0001	0,0024 \pm 0,0001
11281	3794 \pm 25	661 \pm 45	0,148 \pm 0,009	0,0026 \pm 0,0003	0,0027 \pm 0,0003
15624	3675 \pm 35	698 \pm 19	0,160 \pm 0,004	0,0031 \pm 0,0002	0,0032 \pm 0,0002
17052	3620 \pm 30	731 \pm 19	0,168 \pm 0,004	0,0034 \pm 0,0002	0,0035 \pm 0,0002

b) $T = 235 \pm 5^{\circ}\text{C}$

TEMPO EM MIN.	INTENSIDADE $\text{UO}_2(\text{cps})=I_1$	INTENSIDADE $\text{U}_4\text{O}_9(\text{cps})=I_2$	$f = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$	$\frac{Kt}{\text{EQUAÇÃO 3.1.}}$	$\frac{Kt}{\text{EQUAÇÃO 5.1.}}$
0	-----	0	0	0	0
44	4782 \pm 49	-----	-----	-----	-----
1180	3662 \pm 22	1010 \pm 15	0,233 \pm 0,003	0,0067 \pm 0,0002	0,0070 \pm 0,0002
1425	3557 \pm 27	1070 \pm 24	0,231 \pm 0,004	0,0067 \pm 0,0003	0,0070 \pm 0,0003
2760	2934 \pm 20	1477 \pm 16	0,335 \pm 0,003	0,0148 \pm 0,0003	0,0161 \pm 0,0003
4085	2531 \pm 20	1669 \pm 17	0,397 \pm 0,003	0,0216 \pm 0,0004	0,0241 \pm 0,0004
5810	2226 \pm 26	1930 \pm 21	0,464 \pm 0,004	0,0309 \pm 0,0006	0,0353 \pm 0,0008
6973	2019 \pm 22	2045 \pm 18	0,503 \pm 0,004	0,0373 \pm 0,0006	0,0433 \pm 0,0008
8405	1727 \pm 25	2141 \pm 20	0,554 \pm 0,004	0,0468 \pm 0,0009	0,0556 \pm 0,0012
9831	1489 \pm 27	2282 \pm 24	0,605 \pm 0,005	0,0584 \pm 0,0012	0,0710 \pm 0,0019
11267	1318 \pm 28	2424 \pm 26	0,648 \pm 0,005	0,0694 \pm 0,0015	0,0863 \pm 0,0021
12933	1172 \pm 21	2605 \pm 18	0,690 \pm 0,004	0,0819 \pm 0,0013	0,1043 \pm 0,0019
15606	989 \pm 23	2741 \pm 22	0,735 \pm 0,005	0,0974 \pm 0,0018	0,1279 \pm 0,0028
17040	846 \pm 16	2809 \pm 16	0,769 \pm 0,004	0,1107 \pm 0,0015	0,1490 \pm 0,0024

c) $T = 275 \pm 5^{\circ}\text{C}$

TEMPO EM MIN.	INTENSIDADE $\text{UO}_2(\text{cps})=I_1$	INTENSIDADE $\text{U}_4\text{O}_9(\text{cps})=I_2$	$f = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$	$\frac{Kt}{\text{EQUAÇÃO 3.1.}}$	$\frac{Kt}{\text{EQUAÇÃO 5.1.}}$
0	-----	0	0	0	0
63	3905 \pm 31	692 \pm 29	0,151 \pm 0,006	0,0027 \pm 0,0002	0,0028 \pm 0,0002
1281	1589 \pm 16	2068 \pm 13	0,566 \pm 0,003	0,0493 \pm 0,0006	0,0588 \pm 0,0008
1691	1319 \pm 14	2332 \pm 12	0,639 \pm 0,003	0,0669 \pm 0,0007	0,0828 \pm 0,0010
2743	777 \pm 14	2664 \pm 14	0,774 \pm 0,003	0,1131 \pm 0,0014	0,1529 \pm 0,0023
3234	714 \pm 12	2815 \pm 12	0,798 \pm 0,003	0,1236 \pm 0,0013	0,1705 \pm 0,0022
4185	519 \pm 12	2964 \pm 21	0,851 \pm 0,003	0,1561 \pm 0,0018	0,2208 \pm 0,0035
5637	433 \pm 14	3067 \pm 41	0,876 \pm 0,004	0,1673 \pm 0,0025	0,2513 \pm 0,0051

TABELA 5.12. PICO α -200a) $T = 170 \pm 5^\circ\text{C}$

TEMPO EM MIN.	INTENSIDADE $\text{UO}_2(\text{cps})=I_1$	INTENSIDADE $\text{U}_4\text{O}_9(\text{cps})=I_2$	$f = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$	Kt EQUAÇÃO 3.1.	Kt EQUAÇÃO 5.1.
0	-----	0	0	0	0
66	6807 \pm 35	-----	-----	-----	-----
1338	6427 \pm 73	-----	-----	-----	-----
5722	4892 \pm 26	1681 \pm 23	0,619 \pm 0,003	0,0083 \pm 0,0002	0,0088 \pm 0,0002
7378	4506 \pm 45	1899 \pm 37	0,296 \pm 0,005	0,0113 \pm 0,0004	0,0122 \pm 0,0004
8686	5390 \pm 43	1581 \pm 30	0,227 \pm 0,004	0,0064 \pm 0,0002	0,0068 \pm 0,0002
11402	5244 \pm 47	1847 \pm 31	0,261 \pm 0,004	0,0086 \pm 0,0003	0,0092 \pm 0,0003
15738	4311 \pm 30	2259 \pm 23	0,344 \pm 0,003	0,0157 \pm 0,0003	0,0172 \pm 0,0003
17166	4520 \pm 32	2349 \pm 25	0,356 \pm 0,003	0,0169 \pm 0,0003	0,0186 \pm 0,0004

b) $T = 235 \pm 5^\circ\text{C}$

TEMPO EM MIN.	INTENSIDADE $\text{UO}_2(\text{cps})=I_1$	INTENSIDADE $\text{U}_4\text{O}_9(\text{cps})=I_2$	$f = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$	Kt EQUAÇÃO 3.1.	Kt EQUAÇÃO 5.1.
0	-----	0	0	0	0
2888	2922 \pm 31	4750 \pm 23	0,619 \pm 0,003	0,0618 \pm 0,0007	0,0757 \pm 0,0010
4210	2454 \pm 26	5262 \pm 26	0,682 \pm 0,003	0,0794 \pm 0,0008	0,1007 \pm 0,0011
5490	2169 \pm 24	5600 \pm 24	0,721 \pm 0,002	0,0923 \pm 0,0008	0,1200 \pm 0,0013
7346	1847 \pm 23	5912 \pm 29	0,762 \pm 0,002	0,1088 \pm 0,0010	0,1446 \pm 0,0016
8517	1628 \pm 23	5936 \pm 39	0,785 \pm 0,003	0,1176 \pm 0,0012	0,1605 \pm 0,0019
9945	1413 \pm 24	6049 \pm 57	0,811 \pm 0,003	0,1300 \pm 0,0015	0,1812 \pm 0,0026
11398	1714 \pm 27	5306 \pm 35	0,756 \pm 0,003	0,1055 \pm 0,0012	0,1404 \pm 0,0020
15718	1494 \pm 26	6015 \pm 33	0,801 \pm 0,003	0,1251 \pm 0,0014	0,1732 \pm 0,0024
17158	1377 \pm 28	6042 \pm 35	0,814 \pm 0,003	0,1315 \pm 0,0016	0,1845 \pm 0,0028

c) $T = 275 \pm 5^\circ\text{C}$

TEMPO EM MIN.	INTENSIDADE $\text{UO}_2(\text{cps})=I_1$	INTENSIDADE $\text{U}_4\text{O}_9(\text{cps})=I_2$	$f = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$	Kt EQUAÇÃO 3.1.	Kt EQUAÇÃO 5.1.
0	-----	0	0	0	0
154	6787 \pm 189	1314 \pm 128	0,162 \pm 0,014	0,0032 \pm 0,0006	0,0033 \pm 0,0006
1397	1726 \pm 105	5549 \pm 184	0,763 \pm 0,013	0,1083 \pm 0,0051	0,1451 \pm 0,0083
1817	2108 \pm 64	4780 \pm 78	0,694 \pm 0,007	0,0832 \pm 0,0024	0,1065 \pm 0,0035
2974	1334 \pm 45	5916 \pm 59	0,816 \pm 0,005	0,1325 \pm 0,0027	0,1860 \pm 0,0047
4294	1164 \pm 32	6326 \pm 41	0,845 \pm 0,004	0,1481 \pm 0,0021	0,2137 \pm 0,0039
5749	1101 \pm 32	6644 \pm 44	0,858 \pm 0,004	0,1558 \pm 0,0022	0,2285 \pm 0,0042

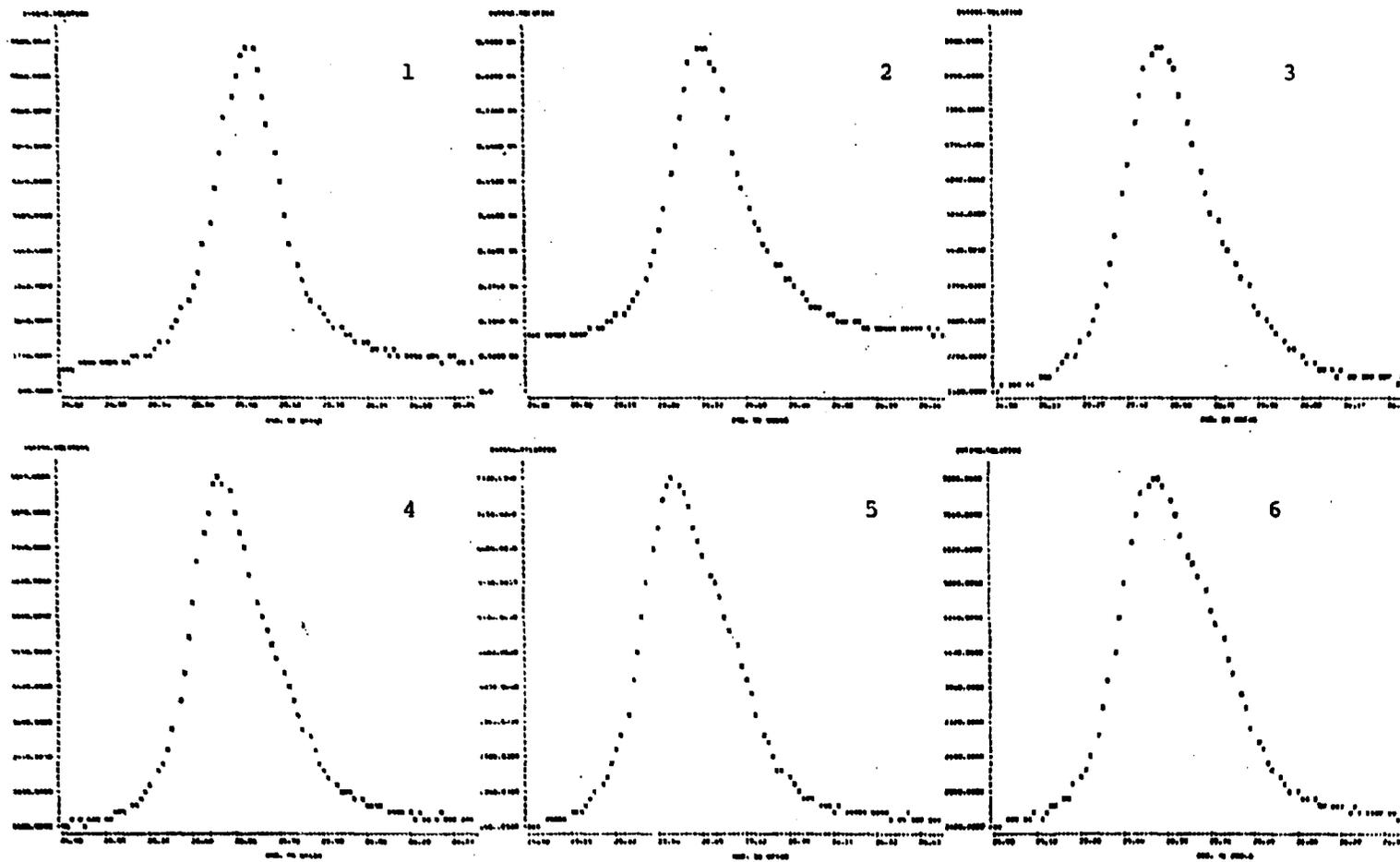


FIGURA 5.9. COMPORTAMENTO DA REFLEXÃO β -111, DURANTE A OXIDAÇÃO A 170°C.

TABELA 5.13. PICO β -311

CONSTANTE DE TAXA (min^{-1})	TEMPERATURA $^{\circ}\text{C}$	EQUAÇÃO 5.1.		EQUAÇÃO 3.1.		Nº DE PONTOS AJUSTADOS
		COM INTERCEPTO	NA ORIGEM	COM INTERCEPTO	NA ORIGEM	
K_1	170	$\pm 1,1 \times 10^{-7}$ $\pm 0,1 \times 10^{-7}$	$\pm 2,3 \times 10^{-7}$ $\pm 0,2 \times 10^{-7}$	$\pm 1,1 \times 10^{-7}$ $\pm 0,1 \times 10^{-7}$	$\pm 2,2 \times 10^{-7}$ $\pm 0,2 \times 10^{-7}$	6
K_2	235	$\pm 8,83 \times 10^{-6}$ $\pm 0,45 \times 10^{-6}$	$\pm 7,86 \times 10^{-6}$ $\pm 0,25 \times 10^{-6}$	$\pm 6,56 \times 10^{-6}$ $\pm 0,15 \times 10^{-6}$	$\pm 6,15 \times 10^{-6}$ $\pm 0,11 \times 10^{-6}$	12
K_3	275	$\pm 5,43 \times 10^{-5}$ $\pm 0,19 \times 10^{-5}$	$\pm 5,28 \times 10^{-5}$ $\pm 0,10 \times 10^{-5}$	$\pm 3,69 \times 10^{-5}$ $\pm 0,17 \times 10^{-5}$	$\pm 3,80 \times 10^{-5}$ $\pm 0,08 \times 10^{-5}$	6

TABELA 5.14. PICO α -200

CONSTANTE DE TAXA (min^{-1})	TEMPERATURA $^{\circ}\text{C}$	EQUAÇÃO 5.1.		EQUAÇÃO 3.1.		Nº DE PONTOS AJUSTADOS
		COM INTERCEPTO	NA ORIGEM	COM INTERCEPTO	NA ORIGEM	
K_1	170	$\pm 8,5 \times 10^{-7}$ $\pm 0,2 \times 10^{-7}$	$\pm 11,13 \times 10^{-7}$ $\pm 0,70 \times 10^{-7}$	$\pm 7,5 \times 10^{-7}$ $\pm 0,1 \times 10^{-7}$	$\pm 10,16 \times 10^{-7}$ $\pm 0,70 \times 10^{-7}$	3
K_2	235	$\pm 14,79 \times 10^{-6}$ $\pm 0,64 \times 10^{-6}$	$\pm 20,42 \times 10^{-6}$ $\pm 1,03 \times 10^{-6}$	$\pm 9,70 \times 10^{-6}$ $\pm 0,5 \times 10^{-6}$	$\pm 15,40 \times 10^{-6}$ $\pm 1,04 \times 10^{-6}$	5
K_3	275	$\pm 11,41 \times 10^{-5}$ ± 0	$\pm 10,29 \times 10^{-5}$ $\pm 0,90 \times 10^{-5}$	$\pm 8,46 \times 10^{-5}$ ± 0	$\pm 7,68 \times 10^{-5}$ $\pm 0,68 \times 10^{-5}$	2

cos fornecidos pelo SAS, não foram considerados.

As Figuras 5.10. e 5.11., mostram os gráficos dos ajustes, de acordo com as Tabelas 5.11. e 5.12., e os gráficos de Arrhenius com os valores das energias de ativação de oxidação, para as reflexões β -311 e α -200, respectivamente. As energias de ativação, para os casos considerados, são apresentados na Tabela 5.15.

TABELA 5.15. ENERGIAS DE ATIVAÇÃO EM KCAL/MOL.

PICO		EQUAÇÃO 5.1.	EQUAÇÃO 3.1.
β -311	com intercepto	$28,520 \pm 1,179$	$26,980 \pm 1,071$
	na origem	$24,812 \pm 0,500$	$23,464 \pm 0,592$
α -200	com intercepto	$22,087 \pm 2,124$	$21,095 \pm 2,689$
	na origem	$20,607 \pm 0,607$	$19,695 \pm 0,967$

Os resultados obtidos a 170°C mostram que à medida que a intensidade do pico UO_2 diminui a do U_4O_9 , quando começa a ser detectado, sofre pequenos aumentos (Tabelas 5.11. e 5.12.). Esse efeito pode ser explicado considerando que nessa temperatura predomina a formação de solução sólida (UO_{2+x}), provocando o decréscimo na intensidade e uma mudança na posição (2θ), dos picos do UO_2 . Outros fatores, já mencionados, que também contribuem para esse comportamento são: o limite de detecção, da fase que se forma, que é grande $\sim 20\%$ e o tamanho médio dos cristalitos, que produzem picos bem largos quando seu valor é muito pequeno. A pequena variação na altura dos picos do U_4O_9 , pode estar associada ao fato que nessa temperatura a camada de óxido formada superficialmente deve ser muito fina, sendo portanto rapidamente atingido o equilíbrio do sistema.

Os valores da energia de ativação para a oxidação do UO_2 , encontrados na literatura, são apresentados na Tabela 5.16. Apesar dos resultados encontrados estarem compatíveis com esses valores, foram considerados os valores cujo ajuste não passa na origem como sendo os mais representativos.

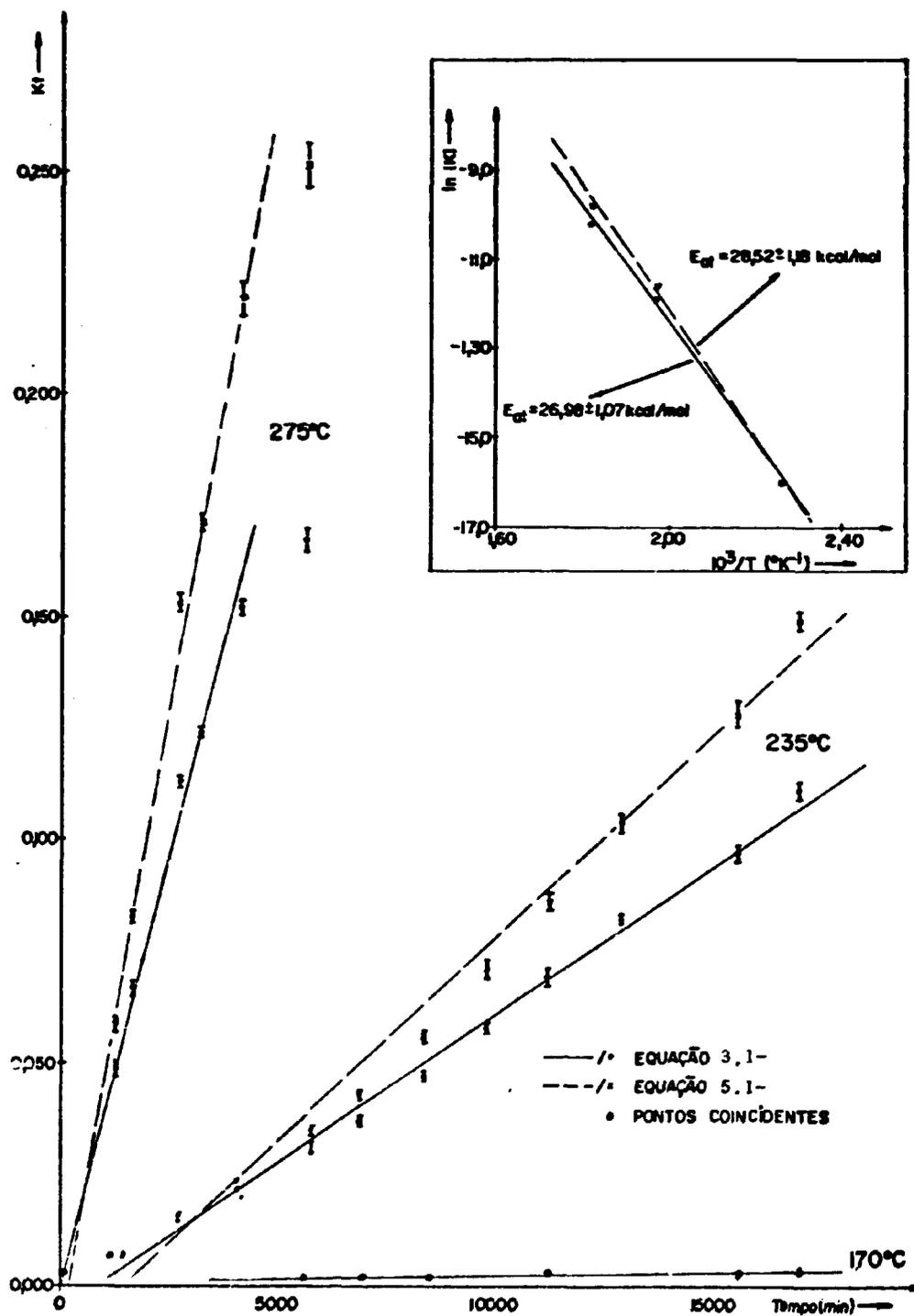


FIGURA 5.10. GRÁFICOS DA CONSTATNE DE TAXA (K) E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO, PARA A REFLEXÃO 8-311.

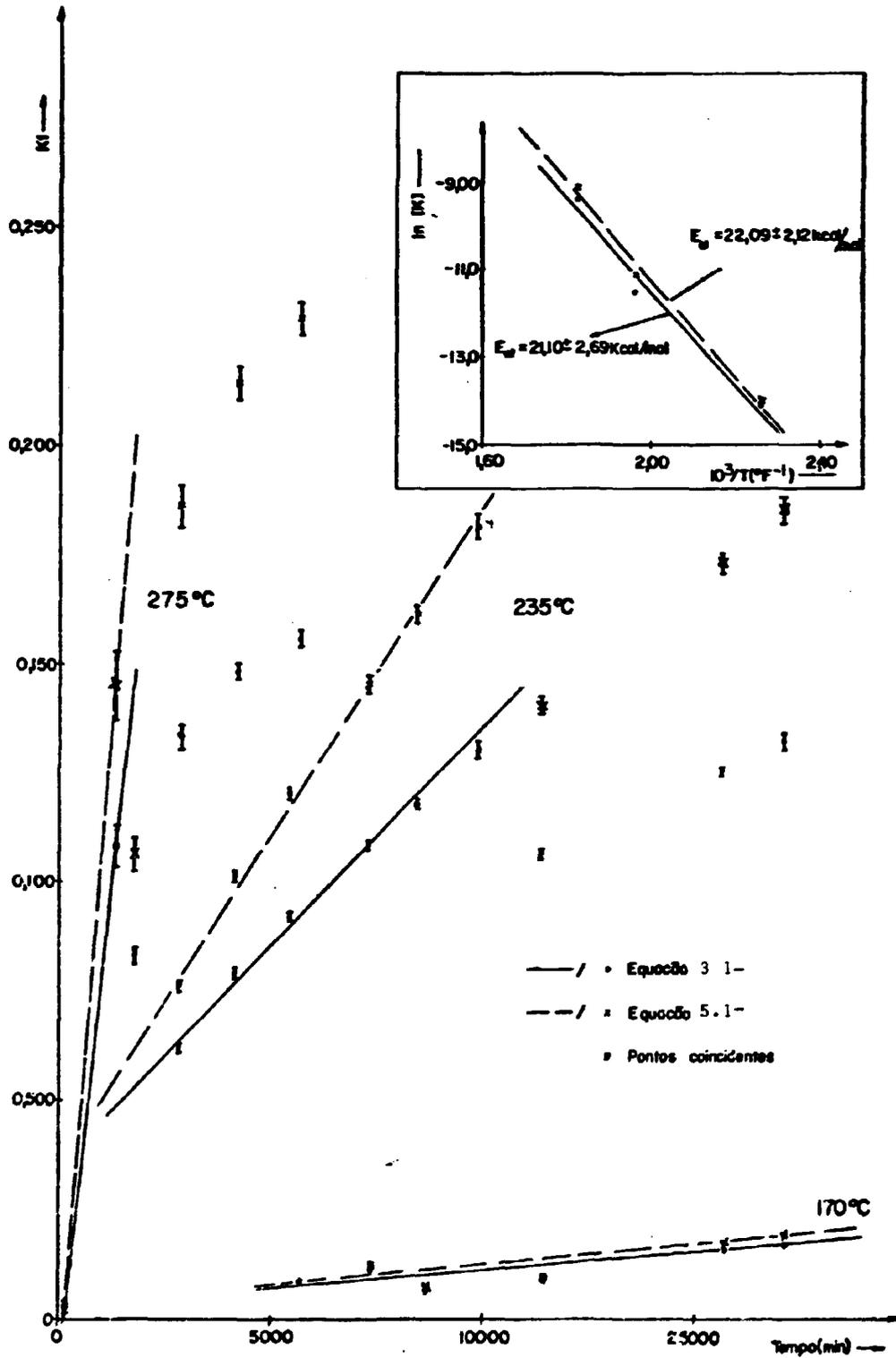


FIGURA 5.11. GRÁFICOS DA CONSTANTE DE TAXA (K) E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO, PARA A REFLEXÃO α -200.

TABELA 5.16. ENERGIAS DE ATIVAÇÃO DE OXIDAÇÃO EM KCAL/MOL.

24,5	referência 24
27	referência 24
18 a 27	referência 24
25 a 30	referência 24
26,3	referência 2

Pode-se observar nas Figuras 5.12, 5.13. e 5.14, que o comportamento dos picos das duas fases são diferentes para cada família de planos cristalográficos (hkl), isto é, o valor de f é diferente para diferentes picos, para um mesmo tempo e temperatura de tratamento; implicando em diferentes energias de ativação para cada reflexão. Esse comportamento pode estar associado às posições de ocupação e direções de difusão dos átomos de oxigênio intersticial, dentro da estrutura, ou seja, os átomos tendem a ocupar primeiramente as posições de menor energia de ativação. Esta transformação na estrutura do material faz com que os átomos de oxigênio passem a ter uma participação maior, construtiva ou destrutiva, na intensidade dos picos difratados. Este modelo foi estabelecido em trabalhos de difração de nêutrons por Willis²⁶ e no trabalho teórico de Catlow⁵.

A Figura 5.15., apresenta o comportamento dos picos β -311 e α -200, para cada fase, em função do tempo.

Nos resultados obtidos foi observado que para uma melhor interpretação do comportamento da transformação $UO_2-U_4O_9$, os gráficos de taxa deveriam ser divididos em regiões ou estágios e analisados separadamente. Embora não tenha sido possível delimitá-los, os gráficos foram considerados como sendo melhor representados em três estágios, com as seguintes características:

1º Estágio: Absorção de oxigênio pelo UO_2 , formando solução sólida UO_{2+x} , até a formação de uma camada superficial da nova fase. Este é um estágio muito rápido, dependendo da temperatura, e pode ser observado através do decréscimo na intensidade dos picos do UO_2 . Ele foi melhor observado na temperatura de 170°C.

2º Estágio: É caracterizado pela difusão do oxigênio através da camada superficial da nova fase. Essa é a região que deve dar o valor real da energia de ativação para a oxidação e de difusão do oxigênio.

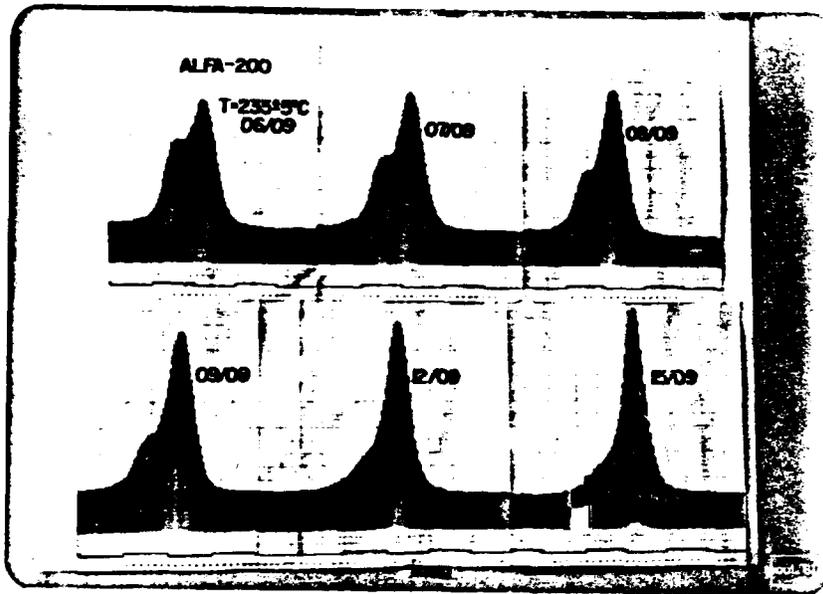


FIGURA 5.12. COMPORTAMENTO DA REFLEXÃO α -200, DURANTE A OXIDAÇÃO A 235°C.

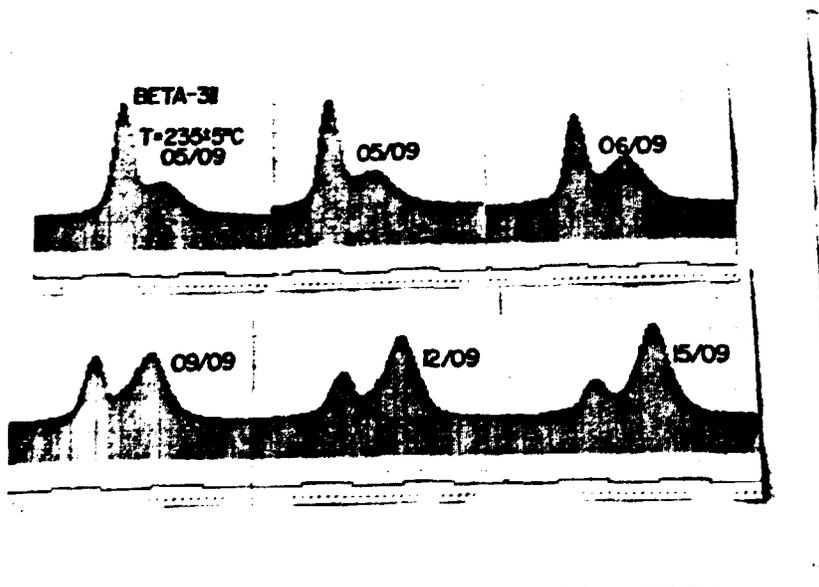


FIGURA 5.13. COMPORTAMENTO DA REFLEXÃO β -311, DURANTE A OXIDAÇÃO A 235°C.



FIGURA 5.14. COMPORTAMENTOS DIFERENTES DAS REFLEXÕES β -311 E α -200, PARA A MESMA TEMPERATURA E TEMPOS DE OXIDAÇÃO.

3º Estágio: Neste estágio a amostra está próxima da composição de equilíbrio, para as condições estabelecidas. A transformação é muito lenta nessa região.

Deve ser observado que, para um maior número de pontos, para cada temperatura, distribuídos uniformemente sobre os gráficos fxt; não seria necessário utilizar as equações 3.1. e 5.1. para a obtenção dos valores de K . A obtenção direta de K , das curvas de taxa, forneceria a delimitação das regiões discutidas acima.

A variação do parâmetro de rede, em função do tempo, para o pico β -311, Figura 5.16., mostra que as duas fases apresentam um decréscimo sistemático, no parâmetro de rede, à medida que a oxidação se processa.

A Figura 5.17., ilustra o estado inicial e final do pico β -311, tratado a 235°C , que apresentou os melhores resultados.

5.3. TEMPERATURA AMBIENTE

Após o resfriamento das amostras, foram tirados diagramas de Guinier que confirmaram a presença de duas fases. A Tabela 5.17. apresenta os resultados obtidos para a amostra B-1, antes e após o tratamento térmico.

Difratogramas tirados quatro meses após o resfriamento, apresentaram modificações nos perfis das amostras, caracterizando um rearranjo estrutural dos oxigênios. Com a mudança nas condições externas, o sistema provavelmente adquiriu outra configuração de equilíbrio.

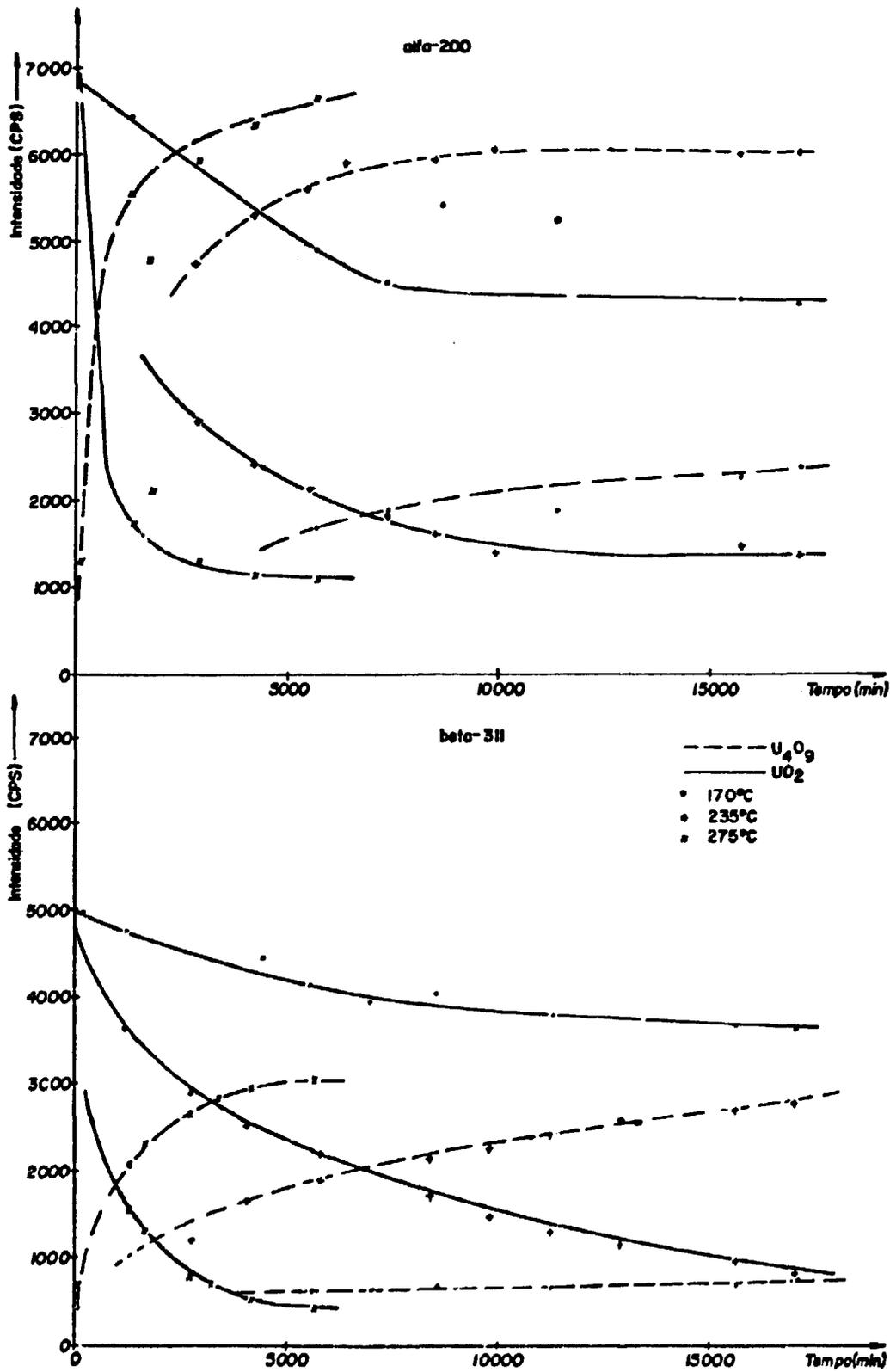


FIGURA 5.15. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA INTENSIDADE (CPS) DAS FASES UO_2 E U_4O_9 , EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO, PARA AS REFLEXÕES α -200 E β -311.

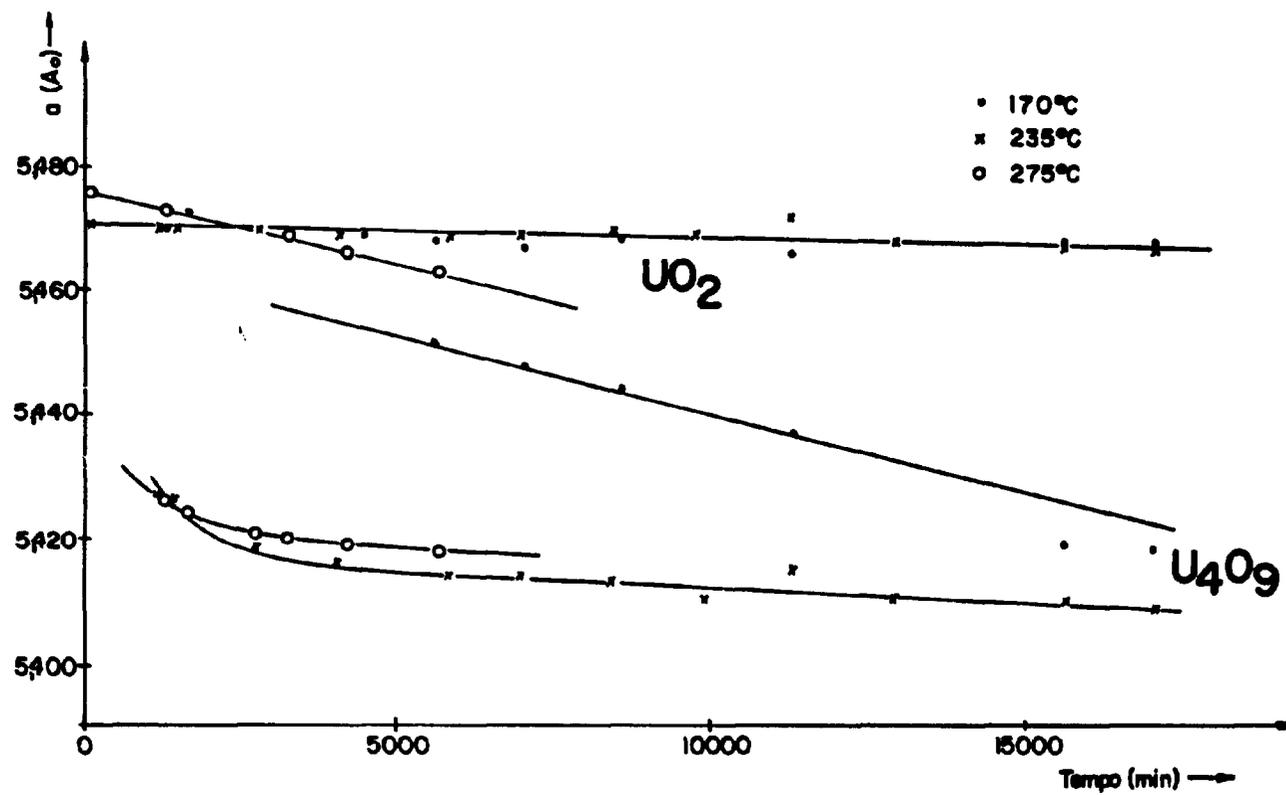


FIGURA 5.16. COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO DE REDE, DAS DUAS FASES, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE OXIDAÇÃO (REFLEXÃO β -311).

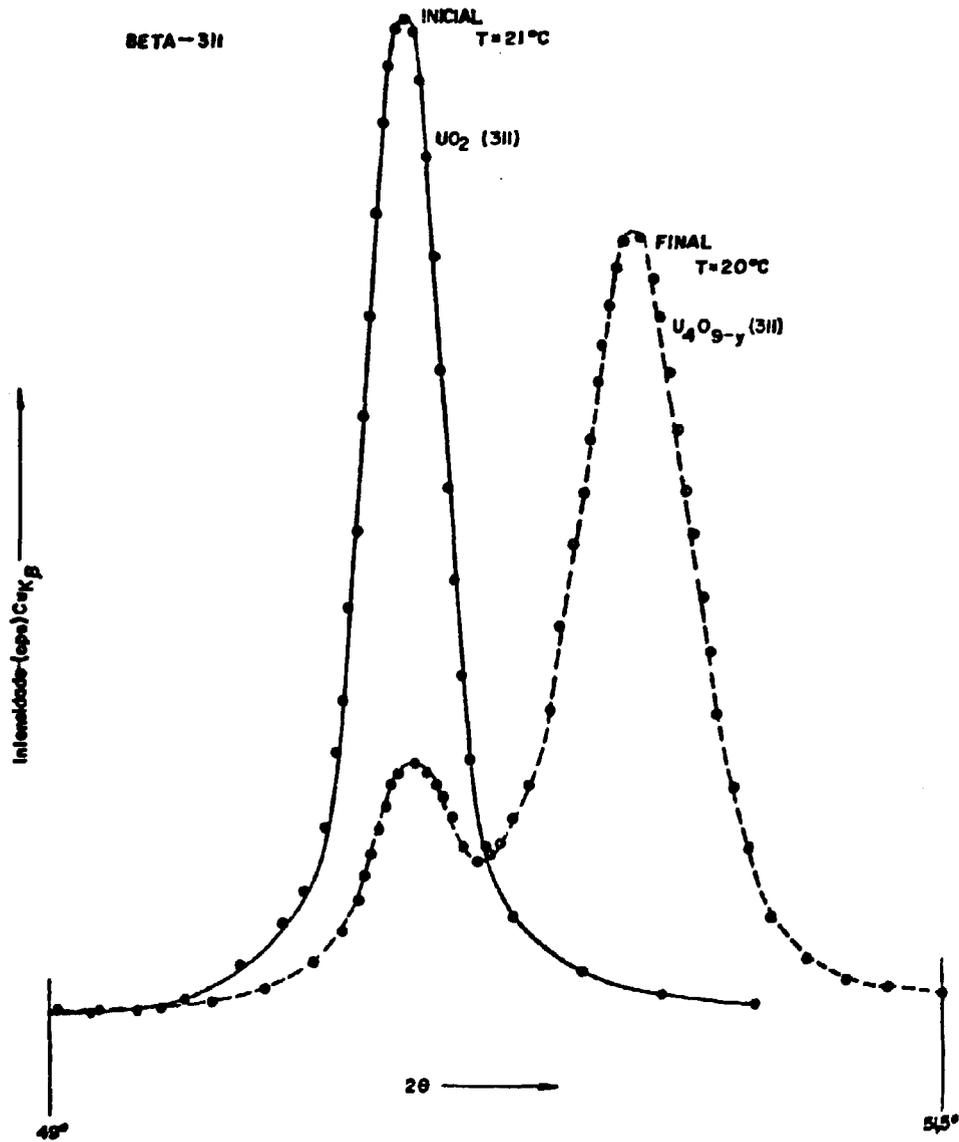


FIGURA 5.17. ESTADO INICIAL E FINAL DA REFLEXÃO β -311, A TEMPERATURA AMBIENTE (SÉRIE B1),

TABELA 5.17. FILMES DE GUINIER, AMOSTRA B-1

N	(hkl)	ANTES DA OXIDAÇÃO		APÓS A OXIDAÇÃO*	
		DUBLETOS K α -1 K α -2		DUBLETOS UO ₂ e U ₄ O ₉	
		$\theta_{\text{corrig.}}$	a(Å)	$\theta_{\text{corrig.}}$	a(Å)
3	111	14,106	5,4740	14,106	5,4740
		14,132	5,4778	14,172	5,4491
4	200	16,344	5,4743	16,373	5,4650
		16,379	5,4767	16,407	5,4539
8	220	23,453	5,4739	23,456	5,4733
		23,513	5,4743	23,539	5,4551
11	311	27,826	5,4728	27,826	5,4728
		27,895	5,4739	27,932	5,4537
12	222	28,898	5,4720	29,184	5,4720
		29,250	5,4743	-----	-----
16	400	-----	-----	24,269	5,4717
19	331	37,839	5,4731	37,845	5,4717
		37,939	5,4744	37,988	5,4549
20	420	39,003	5,4734	39,008	5,4727
		39,126	5,4724	-----	-----
24	422	43,585	5,4734	43,596	5,4722
		43,722	5,4732	-----	-----
Parâmetro de rede médio (Å):		5,4740 \pm 0,0014		5,4718 \pm	0,0025
				5,4534 \pm	0,0022
		(Å)			

* Após a oxidação foi usada a radiação monocromática K α -1.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

Os resultados desse trabalho podem ser sumarizados da seguinte forma:

(1) O aumento na altura das linhas de difração, com a temperatura, não é devido ao aumento do tamanho médio dos cristalitos, e sim a outro fator não determinado neste trabalho.

(2) A expansão térmica do UO_2 é logarítmica, mas devido ao pequeno valor do seu coeficiente ela pode ser aproximada a uma expansão linear. O valor obtido para $UO_{2,05}$ é de $10,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, que está em boa concordância com os valores encontrados na literatura.

(3) Para uma atmosfera inerte com concentração de oxigênio menor que 140 ppm e temperaturas superiores a 350°C o UO_2 não se oxida.

(4) A composição inicial do material estudado foi estimada como sendo de aproximadamente 2,05.

(5) A série TA-3 mostra que a ordem das fases formadas durante a oxidação, nas condições especificadas, são: UO_2 (cúbico) — U_4O_7 (cúbico) — U_3O_7 (tetragonal); com aumento na razão c/a (fase tetragonal), com o tempo de tratamento.

(6) Os comportamentos diferentes, nas linhas de difração, durante a oxidação, forneceram diferentes valores de energias de ativação, implicando em posições preferenciais de ocupação e direções preferenciais de difusão para os átomos de oxigênio intersticiais.

(7) Estabelecendo-se boas condições de transformação (pres

são de oxigênio e temperatura], pode-se acompanhar a oxidação do UO_2 , utilizando a difratometria de raios-X de alta temperatura.

(8) Os dados de cinética, mostram que a oxidação é parabólica (na faixa de composição $UO_2-U_3O_7$) e o primeiro óxido formado é o U_4O_9 , com estrutura cúbica. Pôde-se observar com bastante nitidez, essa fase no diagrama de Guinier da amostra B1 ($UO_2 + U_4O_9$), após a oxidação.

(9) Um gráfico $\ln t$, com maior número de pontos, forneceria diretamente os valores das constantes de taxa (K) e a delimitação dos diferentes estágios de oxidação, onde diferentes mecanismos atuam.

(10) As energias de ativação para o pico β -311 ($26,98 \pm 1,07$ kcal/mol, $28,52 \pm 1,18$ kcal/mol) e para α -200 ($21,10 \pm 2,69$ kcal/mol, $22,09 \pm 2,12$ kcal/mol), estão dentro da faixa de valores apresentados na literatura, obtidos utilizando-se outras técnicas.

(11) Finalmente, caberiam algumas observações críticas ao trabalho realizado:

(a) o pequeno número de pontos utilizados nos cálculos e gráficos, não forneceram bons resultados estatísticos;

(b) para melhores valores das energias de ativação, a oxidação deveria ter sido estudada em um número maior de temperaturas, entre 170 e $275^\circ C$;

(c) um maior número de planos cristalográficos (hkl) deveria ter sido estudado, para a obtenção de um maior número de dados de cinética, que confirmariam as posições preferenciais de ocupação dos átomos de oxigênio;

(d) para a obtenção de melhores resultados sobre estequiometria (O/U) e termodinâmica do UO_2 , deveriam ser utilizadas paralelamente outras técnicas, como por exemplo termogravimetria;

(e) a utilização de um difratômetro automático de raios-X, um controlador de temperatura com alta sensibilidade e uma câmara de alta temperatura com maior faixa de atuação, permitiria uma otimização nos valores e no tempo de trabalho dos resultados apresentados, bem como em trabalhos nas regiões UO_{2+x} e UO_{2-x} , do diagrama de fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ADAMSON, M.G.; SCHUMACHER, G.; NAVRATIL, J.D.; SUNDERMANN, H. Oxygen activity changes in oxide fuels. Atom. Energy Rev., 18 (1): 247-57, 1980.
- 2 ARONSON, S.; ROOF, R.B.; BELLE, J. Kinetic study of the oxidation of uranium dioxide. J. chem. Phys., 27 (1): 137-44, 1957.
- 3 BELBEOCH, B.; LAREDO, E.; PERIO, P. Examen par rayons X, apres trempe, d'oxydes d'uranium de type UO_2 . J. nucl. Mater., 13:100-6, 1964.
- 4 BELLE, J. Uranium dioxide. Properties and nuclear applications. USAEC, 1961.
- 5 CATLON, C.R.A. Point defect and electronic properties of uranium dioxide. Proc. R. Soc. London, A353: 33-61, 1977.
- 6 CORDFUNKE, E.H.P. The chemistry of uranium. Amsterdam, Elsevier, 1969.
- 7 CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. Reading, Mass. Addison-Wesley, 1967.
- 8 FREITAS, C.T. Uranium dioxide sintering kinetics and mechanisms under controlled oxygen potentials. Illinois, Univ. of Illinois, July, 1977. (Ph. D. Thesis). (IEA-DT-141).
- 9 GREENWOOD, N.N. Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry. London Butterworths, 1970.
- 10 GRONVOLD, F. High temperature x-ray study of uranium oxides in the $UC_2-U_3O_8$ region., J. inorg. nucl.chem., 1:357-70, 1955.
- 11 HOEKSTRA, H.R.; SANTORO, A.; SIEGEL, S. The low temperature oxidation of UO_2 and U_4O_9 . J. inorg. nucl. Chem., 18:166-78, 1961.

- 12 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases. IAEA, 1965. (Technical Report Series, 39).
- 13 ISHII, T.; NAITO, K.; OSHIMA, K. An X-ray and neutron diffraction study on a phase transition in the U_4O_9 phase. J. Phys. Chem. Solids., 32:235-41, 1971.
- 14 ISHII, T.; NAITO, K.; OSHIMA, K. X-ray study on a phase transition and a phase diagram in the U_4O_9 phase. Solid St. Commun., 8:677-83; 1970.
- 15 KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, Wiley & Sons, 1974.
- 16 MATSUI, T.; NAITO, K. Phase relation and defect structures of nonstoichiometric U_4O_{9+y} and UO_{2+x} at high temperatures. J. nucl. Mater., 56:327-35, 1975.
- 17 MATZKE, H. Lattice defects and irradiation damage in ThO_2 , UO_2 and $(U, Pu)O_2$. IN: Plutonium and other actinides, Proceed of the 5th international conference on ..., held in Baden-Baden, September 10-13, 1975. p. 801-31.
- 18 NAITO, K.; KAMEGASHIRA, N. High temperature chemistry of ceramic nuclear fuels with emphasis on nonstoichiometry. Adv. nucl. Sci. Technol., 9:99-180, 1976.
- 19 NAITO, K.; TSUJI, T.; MATSUI, T. An electrical conductivity and x-ray study of a high-temperature transition in U_4O_9 . J. nucl. Mater., 48:58-66, 1973.
- 20 OHASHI, H.; NODA, E.; MOROZUMI, T. Oxidation of uranium dioxide. J. nucl. Sci. Technol., 11(10):445-51, 1974.
- 21 CLANDER, D.R. Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements. Springfield, Wa., ERDA, 1976.
- 22 RAND, M.H.; ACHERMANN, R.J.; GRONVOLD, F.; OETTING, F.J. ;

- PATTORET, A. The thermodynamic properties of the uranium phase. Revue int. Hautes Temper. Refract. Fr., 15:355- 65 , 1978.
- 23 SAITO, Y. Nonstoichiometry in uranium dioxide. J. nucl.Mater., 51:112-25, 1974.
- 24 SAITO, Y. Oxidation process and reactivity of uranium dioxide.
In: U.S. - JAPAN joint seminar on defects and diffusion in solids, Tokyo, Oct.4-6, 1976. p. 33-44.
- 25 YOUNG, W.A.; LYND, L.; MOHL, J.S.; LIBOWITZ, G.G. An x-ray and density study of nonstoichiometry in uranium oxides .
Canoga Park, Calif., North American Aviation, 1962. (NAA-SR-6765).
- 26 WILLIS, B.T. The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide. Acta Crystallogr., A34:88-90, 1978.

