

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMA DE**  
**PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

---

***DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES DE  
DIFUSÃO DO URÂNIO NO COMBUSTÍVEL NUCLEAR  $UO_2$  POR  
EXPECTROMETRIA DE MASSA DE ÍONS SECUNDÁRIOS***

Autor: Wilmar Barbosa Ferraz

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) como parte dos requisitos exigidos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Junho- 1998

Campinas - São Paulo - Brasil

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TIUNICAMP
	F413d
V.	Ex.
T. MBO BC/	35057
PROC.	395,98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/09/98
N.º OPD	

CM-00115896-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F413d

Ferraz, Wilmar Barbosa

Determinação experimental de coeficientes de difusão do urânio do combustível nuclear  $UO_2$  por espectrometria de massa de íons secundários. / Wilmar Barbosa Ferraz.-- Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.

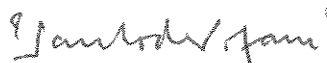
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Combustíveis nucleares. 2. Urânio I. Tambourgi, Elias Basile. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese defendida e aprovada em 29 de junho de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores:



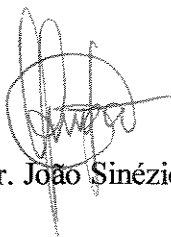
Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni - UFOP - MG



Dr. Paulo de Carvalho Tófani - COOPTEC - MG



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira - UNICAMP/FEQ/DTP



Prof. Dr. João Sinézio da Carvalho Campos - UNICAMP/FEQ/DTP



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi - UNICAMP/FEQ/DESQ

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado,  
defendida pelo Engenheiro Wilmar Barbosa Ferraz , e aprovada pela  
Comissão julgadora em 29 de junho de 1998.

---



---

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi  
Orientador

À minha esposa, filhas,  
mãe, pai e irmãos.

## AGRADECIMENTOS

Desejo expressar os meus sinceros agradecimentos às pessoas que me ajudaram na concretização deste trabalho.

Em especial, agradeço ao orientador Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni, que me iniciou e propiciou conhecimento na área de difusão em sólidos, viabilizando a realização desse trabalho.

Em especial, agradeço também ao Dr. Fernando Soares Lameiras, o qual muito me incentivou no início da realização deste trabalho e com quem muito aprendi como pesquisador.

Especial agradecimento ao Dr. F. Millot, da Universidade de Paris XI, que proporcionou a realização das análises de superfície pela técnica de espectrometria de massa de íons secundário (SIMS) e forneceu as amostras de monocristal de  $UO_2$ , sem as quais não seria possível a realização deste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer também ao Prof. Dr. Elias B. Tambourgi, do Departamento de Engenharia Química da UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas pelo apoio constante dado aos pesquisadores do CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear da CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear nas suas formações de pós-graduados.

A Armindo Santos, Gino de Assis, Ricardo Alberto Neto Ferreira, Odair Miranda, Eduardo Gomes da Silva, Daniel Martins Braga, Ivan Dionízio Braga, João Bosco de Paula, Moacir Moreira Pio, Liessi Luiz Santos, Sebastião Luiz Machado, Adelina Pinheiro Santos, Clenice Moreira Galinari, todos colegas da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear –CT1, os quais contribuíram diretamente na elaboração desse trabalho, deixo o meu agradecimento.

Agradeço especialmente a Ana Maria Matildes dos Santos, pelas discussões técnicas e ajuda na elaboração da formatação de figuras e textos deste trabalho.

Agradeço ainda a Maria das Graças Pinho que, além da ajuda na digitação deste trabalho, propicia-me, com a sua elevada dedicação à frente da secretaria da CT1, um tempo maior de dedicação à realização deste trabalho.

Agradeço ao colega Sérgio Carneiro dos Reis pela ajuda inestimável no início deste trabalho pelo desenvolvimento de dispositivos e operação dos fornos de tratamentos térmicos de difusão. Agradeço também a Lúcio Carlos Martins Pinto pela ajuda na utilização do software Quantikov para análise microestrutural de materiais.

Agradeço aos Drs. Silvestre Paiano, Paulo Edson Cardoso, Solange Vaz Coelho, Paulo de Carvalho Tófani, e Rubens Martins Pinto, que me apoiaram na realização deste trabalho como dirigentes do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN.

Gostaria de agradecer também ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN e a Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, pelo suporte a esse trabalho no âmbito do Convênio de Cooperação, conforme termo aditivo CNEN/CDTN-UFOP-001/92.

Agradeço carinhosamente a minha mãe Nair, meu pai João, meus irmãos Maria, William, Edmar, Wilson, Clayverton, João, Aldina, Edilsa e Gleidson, os quais sempre estiveram presentes com suas valiosas ajudas nos momentos mais importantes da minha vida.

Finalmente, agradeço a minha querida esposa Célia e gratificantes filhas Helena e Lídia, que me deram um apoio infundável durante a elaboração deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	ix
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xii
<b>RESUMO</b>	xiii
<b>ABSTRACT</b>	xiv
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. DIFUSÃO E DEFEITOS EM ÓXIDOS</b>	4
<b>2.1 Considerações Gerais</b>	4
<b>2.2. Defeitos Pontuais em Óxidos</b>	5
2.2.1 Tipos de Imperfeições da Rede	5
2.2.2 Notação para a Descrição de Defeitos Pontuais	5
2.2.3 Condição de Eletroneutralidade do Cristal	6
2.2.4 Defeitos Pontuais em Cristais Iônicos	7
2.2.4.1 Desordem de Schottky	10
2.2.4.2 Desordem de Frenkel	17
<b>2.3. Teoria da Difusão</b>	18
2.3.1 Descrição Macroscópica da Difusão: Leis de Fick	18
2.3.2 Tipos de Difusão	22
2.3.2.1 Difusão em volume	22
2.3.2.2 Difusão em contornos de grãos	30
<b>2.4 Revisão de Difusão e Defeitos no UO<sub>2</sub></b>	37
2.4.1 Autodifusão do Urânio no UO <sub>2</sub>	37
2.4.2 Difusividade Gasosa no UO <sub>2</sub>	45
2.4.2.1 Modelo da difusividade gasosa em sólidos	46
2.4.2.2 Aplicações do modelo ao UO <sub>2</sub>	47
2.4.2.3 Dados da literatura da difusividade de gás de fissão	49



2.4.3 Modelo de Lidiard para os defeitos pontuais da estrutura do $UO_2$	50
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>57</b>
<b>3.1 Materiais</b>	<b>57</b>
3.1.1 Pastilha Policristalina de $UO_2$	57
3.1.1.1 Obtenção de microesferas de $UO_2$	58
3.1.1.2 Fabricação de pastilha policristalina de $UO_2$	60
3.1.2 Monocristal de $UO_2$	63
<b>3.2 Caracterização do <math>UO_2</math> Monocristalino e Policristalino</b>	<b>64</b>
3.2.1 Análise Química	64
3.2.2 Medida da Densidade	66
3.2.3 Tamanho de Grãos e Distribuição de Tamanhos de Poros	66
<b>3.3 Experiência de Difusão</b>	<b>68</b>
3.3.1 Preparação da Superfície	68
3.3.2 Pré-tratamento Térmico	69
3.3.3 Aplicação do Traçador	69
<b>3.4 Tratamento Térmico de Difusão</b>	<b>70</b>
<b>3.5 Determinação de Perfis de Difusão por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS)</b>	<b>74</b>
3.5.1 Características da Técnica	74
3.5.2 Princípio	74
3.5.3 Instrumentação	75
3.5.4 Equação Básica da Emissão Iônica Secundária	77
3.5.5 Medida de Perfil em Profundidade	78
3.5.6 Análise Quantitativa	80
<b>4 RESULTADOS</b>	<b>81</b>
<b>4.1 Difusão em Volume</b>	<b>81</b>
<b>4.2 Difusão em Contornos de Grãos</b>	<b>88</b>

<b>5 DISCUSSÃO</b>	93
<b>5.1 Difusão em Volume</b>	93
<b>5.2 Difusão em Contornos de Grãos</b>	98
<b>5.3 Considerações Gerais</b>	101
<hr/>	
<b>6. CONCLUSÕES</b>	101
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	104

## LISTA DE FIGURAS

2.1 Estrutura cristalina da fluorita.	4
2.2 Defeitos em cristais iônicos do tipo MO. a) Cristal perfeito; b) Cristal com uma lacuna catiônica; c) defeito de Schottky.	8
2.3 Defeito de Frenkel em um cristal iônico	9
2.4 Impureza catiônica divalente em um cristal do tipo MO.	13
2.5 Obtenção da Segunda lei de Fick.	19
2.6 Mecanismos de difusão: 1) Mecanismo de troca direta; 2) Mecanismo de anel; 3) Mecanismo de lacuna; 4) Mecanismo intersticial; 5) Mecanismo intersticial indireto; 6) Mecanismo decordão.	22
2.7 Autodifusão através do mecanismo de lacuna na estrutura cúbica de face centrada	24
2.8 Figura esquemática representativa da cinética do tipo A	31
2.9 Figura esquemática representativa da cinética do tipo B	32
2.10 Figura esquemática representativa da cinética do tipo C	32
2.11 Modelo de Fisher para contorno de grão através de uma curva de isoconcentração	34
2.12 Efeito do parâmetro $\beta$ na forma dos contornos de isoconcentrações.	36
2.13 Diagrama de Arrhenius dos dados da literatura da difusão do urânio no $UO_2$ nominalmente estequiométrico.	44
2.14 Esquema da seção transversal de um quadrante de grão após o início do recozimento mostrando a população de bolhas crescidas e em equilíbrio, adjacente ao contorno de grão. Na parte inferior da figura é representado o gradiente de lacuna resultante.	47
2.15 a) Micrografia SEM do combustível com queima de 23 GWd/t depois de recozimento a $1800^\circ\text{C}$ por 5 horas; b) Detalhe da micrografia a), destacando uma região de bolhas menores do interior do grão.	48
2.16 Diagrama de Arrhenius de difusão de gases no $UO_2$ .	50
2.17 Concentrações de defeitos catiônicos no $UO_2$ a $1600^\circ\text{C}$ em função do desvio desvio da estequiometria.	55
3.1 Fluxograma do processo de obtenção de microesferas de $UO_2$ através do método de precipitação sol-gel.	58

3.2 Forno elétrico com resistência de Mo utilizado para a sinterização de pastilhas UO <sub>2</sub> .	63
3.3 Fotografia do monocristal de UO <sub>2</sub> .	64
3.4 Grãos de uma pastilha de UO <sub>2</sub> re-sinterizada a 1700° C/4h/H <sub>2</sub> .	67
3.5 Distribuição de tamanhos de poros de pastilha sinterizada.	67
3.6 Esquema da amostra imersa em pó de UO <sub>2</sub> enriquecido a cerca de 18,5% em <sup>235</sup> U	70
3.7 Esquema de uma montagem de tratamento térmico de difusão: a) Posição do cadinho antes da introdução da amostra na zona quente do forno; b) Idem, após a introdução na zona quente do forno.	72
3.8 Esquema de um SIMS CAMECA 4F.	76
3.9 Espectro SIMS para os isótopos <sup>234</sup> U, <sup>235</sup> U e <sup>238</sup> U em uma pastilha policristalina de UO <sub>2</sub> a 1697° C.	79
3.10 Cratera típica obtida após análise SIMS.	79
4.1 Espectro SIMS dos isótopos de urânio após difusão a 1498° C (cps: contagem por segundo).	82
4.2 Espectro SIMS dos isótopos de urânio após difusão a 1600° C (cps: contagem por segundo).	83
4.3 Perfil de difusão do <sup>235</sup> U no monocristal de UO <sub>2</sub> a 1498° C.	85
4.4 Perfil de difusão do <sup>235</sup> U no monocristal de UO <sub>2</sub> a 1600° C.	86
4.5 Variação do parâmetro v em função da temperatura.	87
4.6 Comparação dos perfis de penetração do <sup>235</sup> U em amostras policristalina e monocristalina de UO <sub>2</sub> tratadas a 1498° C.	89
4.7 Comparação dos perfis de penetração do <sup>235</sup> U em amostras policristalina e monocristalina de UO <sub>2</sub> tratadas a 1697° C.	91
5.1 Diagrama de Arrhenius comparando os resultados deste trabalho com os deste trabalho com os resultados da literatura de difusão em volume do U no UO <sub>2</sub> nominalmente estequiométrico e no ThO <sub>2</sub> .	93
5.2 Diagrama de Arrhenius comparando a autodifusão catiônica de diferentes materiais com a estrutura da fluorita.	95
5.3 Diagrama de Arrhenius comparando os resultados prévios da literatura da difusão do urânio no UO <sub>2</sub> com os dados da difusão gasosa no UO <sub>2</sub> de Une e	

Kashibe [52].	98
5.4 Comparação dos perfis de difusão do $^{235}\text{U}$ em amostras de $\text{UO}_2$ policristalina e monocristalina tratadas a $1697^\circ\text{C}$ .	108
5.5 Diagrama de Arrhenius comparando o coeficiente de difusão em volume e em contornos de grãos.	99
5.6 Diagrama de Arrhenius comparando os resultados deste trabalho com os resultados da literatura de difusão em contornos de grãos do U no $\text{UO}_2$ nominalmente estequiométrico e no $\text{ThO}_2$ .	100

**LISTA DE TABELAS**

2.1	Expoente de $P_{O_2}$ para diferentes defeitos	29
2.2	Difusão do urânio no $UO_2$ .	39
2.3	Modelo de Lidiard para os defeitos pontuais da estrutura do $UO_2$ .	53
2.4	Previsão de energias de Arrhenius.	53
2.5	Energias diferentes defeitos no $UO_{2+x}$ (em eV/átomo).	54
3.1	Análise química de elementos de impurezas no $UO_2$ monocristalino (ppm).	65
3.2	Análise química de elementos de impurezas na pastilha sinterizada policristalina de $UO_2$ (ppm).	65
4.1	Condições experimentais e resultados dos coeficientes de difusão volumétrica do U em monocristais de $UO_2$ .	88
4.2	Condições experimentais e resultados dos coeficientes de difusão em contornos de grãos de pastilhas de $UO_2$ .	92
5.1	Concentrações de defeitos calculados para o dióxido de urânio.	96

## RESUMO

O conhecimento da autodifusão do urânio no combustível nuclear  $\text{UO}_2$  apresenta grande interesse nas áreas de fabricação e de previsão de desempenho do combustível sob irradiação. Neste trabalho é descrita uma nova metodologia para a medida direta da autodifusão do urânio no  $\text{UO}_2$  através da utilização do isótopo  $^{235}\text{U}$  como traçador, e a determinação dos perfis de difusão por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Os estudos foram conduzidos em monocristais e policristais de  $\text{UO}_2$ . As experiências de difusão em monocristais foram realizadas em uma atmosfera redutora de  $\text{H}_2$ , entre 1498 e 1697° C. Os coeficientes de difusão do urânio no  $\text{UO}_2$ , em volume, podem ser descritos pela seguinte relação de Arrhenius:  $D(\text{cm}^2/\text{s}) = 8,54 \times 10^{-7} \exp[-4,4(\text{eV})/kT]$ . Esse resultado é muito menor do que aqueles previamente determinados por outros autores. Isto pode ser atribuído a numerosos fatores, tais como estequiometria, qualidade da amostra e técnica utilizada na determinação do coeficiente de difusão. Os estudos com policristais foram realizados nas mesmas condições experimentais dos monocristais. Nestas condições, a difusividade do urânio que prevalece na pastilha de  $\text{UO}_2$  policristalina corresponde à difusão intergranular do tipo B. Os coeficientes de difusão do U em contornos de grãos das pastilhas policristalinas de  $\text{UO}_2$  podem ser descritos por  $D'\delta (\text{cm}^3/\text{s}) = 1,62 \times 10^{-5} \exp[-5,6(\text{eV})/kT]$ . Esses resultados mostram também que a difusão do urânio em volume, medida em monocristais de  $\text{UO}_2$ , é cerca de cinco ordens de grandeza menor do que a difusão do urânio determinada em contornos de grãos de pastilhas policristalinas de  $\text{UO}_2$ . Esses resultados são equivalentes aos coeficientes de difusão do urânio em contorno de grãos do  $\text{ThO}_2$ , determinados por Matzke, que é um material isoestrutural com o  $\text{UO}_2$ . Diferença tão grande entre esses dois tipos de difusividades indica que os contornos de grãos constituem uma via preferencial para a difusão do urânio na pastilha policristalina. Do ponto de vista fundamental, os estudos realizados destacam a analogia bem sucedida entre os resultados das medidas dos coeficientes de difusão em volume no  $\text{UO}_2$  e o modelo de Lidiard, como também a boa correlação existente entre esses mesmos resultados com o modelo da difusividade gasosa de Evans et al., que podem contribuir para uma maior compreensão dos mecanismos de difusão do  $\text{UO}_2$ , e, conseqüentemente, resultar em inovações tecnológicas na fabricação e utilização dos combustíveis nucleares em reatores de potência.

**ABSTRACT**

---



## 1. INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades de transporte dos combustíveis nucleares é de importância fundamental para a compreensão e controle de numerosos fenômenos de interesse tecnológico controlados por difusão, tais como, sinterização, deformação mecânica a altas temperaturas (fluência), crescimento de grãos, oxidação e redução, densificação sob irradiação, liberação de gases de fissão e outros. Apesar da importância do estudo da difusão nos materiais nucleares, pesquisas desse tipo são, praticamente, inexistentes no Brasil.

Procurando preencher esta lacuna, o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) da CNEN, em Belo Horizonte, e a Universidade Federal de Ouro Preto estão desenvolvendo um amplo projeto de pesquisas relativo ao estudo da difusão catiônica e aniônica dos materiais nucleares  $UO_2$ ,  $(U,Gd)O_2$  e  $(U,Ce)O_2$ .

Esta tese é parte desse Projeto e tem como objetivo a determinação da difusão do urânio no combustível nuclear  $UO_2$  monocristalino e policristalino, visando a determinação do coeficiente de difusão em volume e em contornos de grãos.

Embora numerosos trabalhos sobre a autodifusão catiônica no  $UO_2$  [19-34,63,64,81] tenham sido publicados nos últimos 30 anos, ainda persistem divergências sobre o valor correto desta importante propriedade do dióxido de urânio.

A maior parte dos trabalhos prévios apresenta coeficiente de difusão catiônica no  $UO_2$  [19-34] bastante dispersos. Os últimos trabalhos de difusão catiônica realizados por Matzke [33,63-64] apresentaram coeficientes de difusão bem menores do que aqueles até então publicados. Essa diferença entre os resultados de Matzke e os anteriores é atribuída, principalmente, ao não controle da estequiometria e à qualidade das amostras utilizadas. Devido a esta dispersão dos resultados anteriores, alguns processos tecnológicos importantes, supostamente controlados pela difusão do urânio em volume, são de difícil interpretação. Portanto, novas medidas de coeficientes de difusão do urânio no  $UO_2$  são necessárias para a correta interpretação desses fenômenos.

O estudo da difusão em óxidos nucleares, além do interesse tecnológico, apresenta grande interesse científico pois constitui-se em uma importante ferramenta para a caracterização de defeitos pontuais em sólidos.

Os trabalhos prévios utilizaram métodos direto e indiretos na determinação da autodifusão do  $\text{UO}_2$ . Todos os métodos diretos basearam-se em técnicas radioativas, enquanto os métodos indiretos consistiram na utilização de dados obtidos a partir da cinética da sinterização.

O presente trabalho tem como objetivo a determinação do coeficiente de autodifusão do urânio no  $\text{UO}_2$ . Para isso foi utilizada uma metodologia original e moderna, que consistiu no uso do  $^{235}\text{U}$  como traçador e na análise de perfis de difusão por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry). As medidas foram realizadas em materiais monocristalinos e policristalinos visando-se a determinação de coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos.

No Capítulo 2, desta tese, são revistos os conceitos fundamentais da difusão e defeitos em sólidos, indispensáveis para a compreensão deste trabalho. No Capítulo 3, é feita uma descrição detalhada dos materiais e métodos experimentais utilizados, destacando-se os novos procedimentos para a obtenção de pastilhas policristalinas de  $\text{UO}_2$  de alta densidade e para a determinação de coeficientes de difusão do urânio no  $\text{UO}_2$ . No Capítulo 4 são apresentados os resultados das determinações dos coeficientes de difusão. No Capítulo 5 é feita a discussão dos resultados e comparações com os resultados previamente publicados. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para novos trabalhos.

## 2. DIFUSÃO E DEFEITOS EM ÓXIDOS

Neste capítulo são revistas as bases físicas e matemáticas indispensáveis para a compreensão dos resultados a serem apresentados.

### 2.1 Considerações Gerais

O dióxido de urânio é um material que tem a estrutura da fluorita. Esta estrutura é estável em toda a faixa de temperatura até o ponto de fusão. Os cátions de urânio ( $U^{4+}$ ) formam uma sub-rede cúbica de face centrada (Figura 2.1a) e os ânions ( $O^{2-}$ ) ocupam as posições intersticiais tetrahédricas (Figura 2.1b). Observe nestas figuras que esta estrutura possui grandes buracos intersticiais octaédricos, os quais podem ser preenchidos para formar um óxido hiperestequiométrico [1].

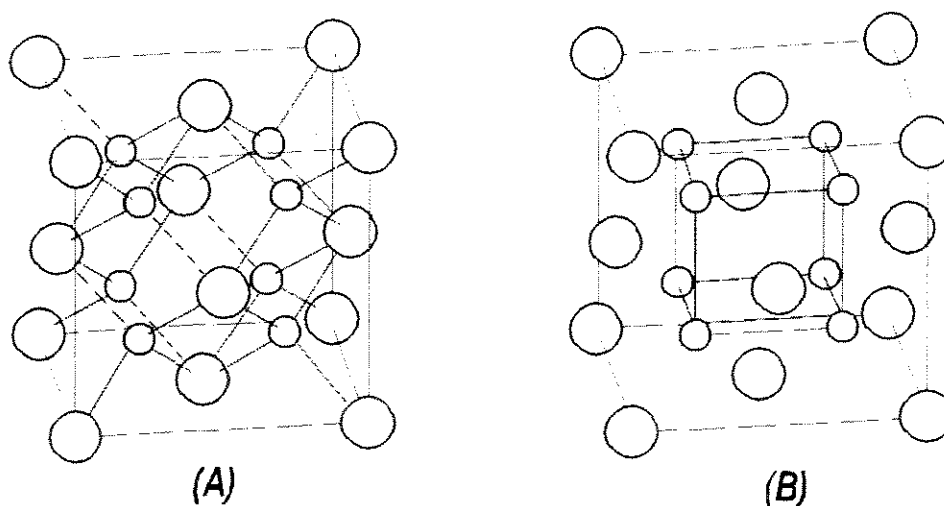


Figura 2.1 - Estrutura cristalina da fluorita

## 2.2. Defeitos Pontuais em Óxidos

### 2.2.1 Tipos de Imperfeições da Rede

Defeito pontual, ou de dimensão zero, é uma imperfeição associada com um sítio regular da rede. Esta classe de defeitos inclui lacunas, átomos intersticiais, e átomos de impurezas. A lacuna e o átomo intersticial são defeitos pontuais intrínsecos desde que eles não dependem da presença de substâncias estranhas como as impurezas.

Em adição aos defeitos pontuais, os cristais contêm imperfeições eletrônicas, ou seja, elétrons e buracos, que são relativamente livres para se moverem no cristal.

Uma descrição completa da natureza, concentração, carga, etc. em um cristal em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio é chamada de defeitos pontuais do cristal [1-4].

Os diferentes tipos de imperfeições determinam muitas propriedades dos sólidos. Por exemplo, a difusão em sólidos realiza-se por causa da existência desses defeitos. Portanto, a difusão no estado sólido é uma importante ferramenta para a caracterização dos materiais.

### 2.2.2 Notação para a Descrição de Defeitos Pontuais

Neste trabalho a representação dos defeitos pontuais será feita usando a notação de Kröger and Vink [5], onde o tipo de imperfeição é indicado pelo símbolo maior e o sítio ocupado por um subscrito.

Em um óxido do tipo MO os cátions nas posições regulares da rede são escritos como  $M_M$ , onde o subscrito M descreve o tipo do sítio da rede que está ocupado. Correspondentemente, os íons de oxigênio nos sítios normais da rede são escritos por  $O_O$ .

Os defeitos pontuais nativos em um óxido incluem lacunas neutras ou carregadas, átomos ou íons M, onde M designa o metal e O o oxigênio. Lacunas e intersticiais em um óxido são assim descritos.

- $V_O$  – lacuna de oxigênio (anion),
- $V_M$  - lacuna metálica (cátion),
- $O_i$  - oxigênio intersticial,

-  $M_i$  - metal intersticial,

Cristais reais contém impurezas. Quando um cátion estranho  $M_f$  ocupa um sítio regular  $M$ , o íon estranho é descrito como  $M_f_M$ , e se ele ocupa um sítio intersticial, ele é descrito pelo símbolo  $M_f_i$ .

### 2.2.3 Condição de Eletroneutralidade do Cristal

Em um cristal de um composto iônico os átomos são carregados, e podem ser atribuídos aos cátions e ânions valências definidas. O íon oxigênio em um sítio regular tem valência -2. Os cátions têm valências positivas, de tal maneira que a soma de todas as cargas positivas e negativas em um composto é igual a zero [06].

Os defeitos pontuais também podem ser neutros ou carregados. Ao se considerar suas cargas, pode-se descrevê-los com suas cargas reais ou valências. Entretanto, ao escrever as reações de defeitos é mais conveniente considerar a carga dos defeitos relativa ao cristal perfeito. Esta carga relativa é chamada de carga efetiva do defeito.

Tendo-se o cristal perfeito como referência, os átomos normais nos sítios regulares da rede têm cargas efetivas zero. Para enfatizar esta carga zero, adiciona-se um x como um superescrito ao símbolo dos átomos normais. Os cátions e ânions normais em um óxido MO são escritos como  $M_M^x$  e  $O_O^x$ .

Símbolos diferentes são usados para distinguir cargas efetivas das cargas reais. Enquanto cargas reais são escritas pelos sinais + e -, a carga efetiva positiva é indicada por um ponto superior e a carga efetiva negativa é indicada por um sinal de apóstrofo. Por exemplo, lacunas ionizadas uma vez ou duplamente ionizadas são descritas por  $V_O^\bullet$  e  $V_O^{\bullet\bullet}$ , respectivamente.

Similarmente, lacunas catiônicas podem ser neutras ( $V_M^x$ ) ou elas podem ter cargas efetivas negativas. Lacunas iônicas metálicas de cargas simples ou triplas são, por exemplo, escritas  $V_M'$  e  $V_M'''$ , respectivamente, onde os apóstrofes indicam as cargas negativas efetivas.

Cátions intersticiais têm uma carga efetiva positiva, e um cátion intersticial duplamente ionizado pode ser descrito por  $M_M^{**}$ . Correspondentemente, íons oxigênio intersticiais têm cargas efetivas negativas.

Íons estranhos dissolvidos substitucionalmente que têm valências diferentes daqueles íons normais (íons aliovalentes) também têm carga efetiva. Se a valência do cátion estranho dissolvido substitucionalmente é maior do que aquele do íon metálico normal, o cátion estranho tem uma carga efetiva positiva, e se a valência é menor, o cátion estranho tem uma carga efetiva negativa. Cátions estranhos dissolvidos interstucionalmente têm cargas efetivas positivas.

Elétrons e buracos têm cargas efetivas negativas e positivas, respectivamente. Eles são descritos pelas notações  $e'$  e  $h^*$ . Se o elétron, por exemplo, é associado com um cátion em um sítio regular e como tal pode ser considerado um defeito de valência, e é escrito como  $M'_M$ .

Defeitos pontuais com cargas opostas podem se associar devido a atração eletrostática. Se as cargas opostas são iguais, o defeito associado resultante é neutro.

Para que um cristal seja eletricamente neutro, a soma de todas as cargas efetivas positivas tem que ser igual a soma das cargas efetivas negativas.

Este princípio da eletroneutralidade é que permite estabelecer as equações básicas para o estudo do equilíbrio de defeitos e para a avaliação das concentrações de defeitos nos cristais.

#### 2.2.4 Defeitos Pontuais em Cristais Iônicos

A presença de duas espécies atômicas em um sólido iônico comparado com uma espécie simples dos cristais elementares aumenta muito a variedade de possíveis defeitos pontuais. Entretanto, limitação imposta pela neutralidade elétrica local restringe fortemente o número dessas possibilidades. De fato, somente dois tipos de defeitos pontuais são importantes, a saber defeitos de Schottky (Figura 2.2) e de Frenkel (Figura 2.3) [1-4,6,7].

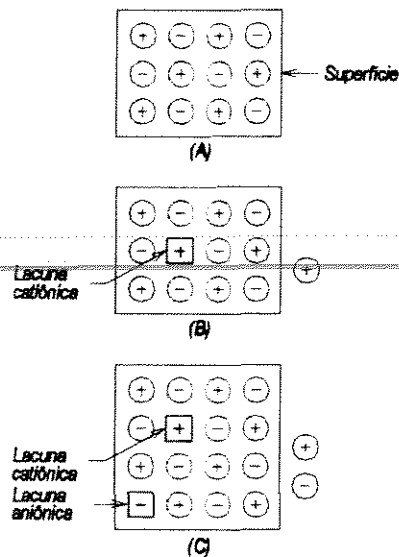


Figura 2.2.- Defeitos em cristais iônicos do tipo MO. a) cristal perfeito; b) cristal com uma lacuna catiônica; c) defeito de Schottky.

Um cristal iônico perfeito é representado em duas dimensões na Figura 2.2(a). Na Figura 2.2(b) foi formada uma lacuna na sub-rede catiônica, fazendo com que um cátion se deslocasse para uma nova posição da rede na superfície. A perda de um íon carregado positivamente significa que a lacuna catiônica tem uma carga efetiva negativa, isto é, um pequeno volume do cristal contendo a lacuna catiônica é diminuída de uma carga positiva, ou este volume tem uma carga negativa líquida em relação ao resto do cristal. O interior de um cristal iônico tende a ser eletricamente neutro, mesmo em uma escala pequena, portanto o defeito isolado da lacuna catiônica representado na Figura 2.2(b) não ocorre em sólidos iônicos reais. Entretanto, se uma lacuna na sub-rede aniônica é criada na vizinhança da lacuna catiônica, como mostrado na Figura 2.2(c), a região defeituosa do cristal ganha novamente a neutralidade elétrica. Pares de lacunas aniônica/catiônica em cristais iônicos são comuns e são chamados de defeitos Schottky (Figura 2.2(c)). Em um cristal puro do tipo MO, desordem do tipo Schottky consiste de números iguais de lacunas catiônicas e aniônicas. Se o cristal contém impurezas de diferentes valências daquelas dos íons da matriz sólida ou se por alguma outra razão a igualdade normal de ânions e cátions é perturbada, os números de lacunas catiônicas e aniônicas não serão iguais.

O segundo tipo de defeito que se observa em um cristal iônico e no qual se mantém neutralidade elétrica local é o defeito do tipo Frenkel (Figura 2.3). Este defeito é

caracterizado quando um cátion ou anion desloca-se de um sítio normal da rede para uma posição intersticial, deixando para trás uma lacuna. Defeitos de Frenkel podem tanto ocorrer na sub-rede catiônica quanto na sub-rede aniônica.

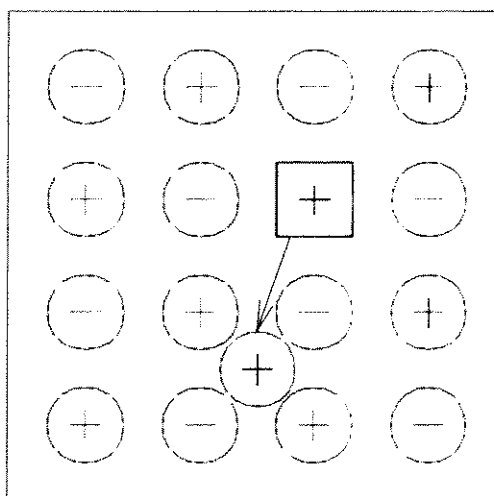


Figura 2.3 – Defeito de Frenkel em um cristal iônico

Exemplo de uma posição intersticial que pode ser ocupada por um íon é aquela situada no centro da sub-rede aniônica cúbica simples da estrutura da fluorita mostrada na Figura 2.1.

Defeitos de Schottky e de Frenkel são intrínsecos aos sólidos iônicos, e, da mesma maneira como são formados os defeitos de lacunas e de átomos intersticiais em cristais elementares, eles também ocorrem espontaneamente e em concentrações controladas pela termodinâmica [7]. Visto que eles envolvem o movimento de íons da rede para posições não regulares, defeitos de Schottky e de Frenkel são freqüentemente descritos como desordem atômica.



### 2.2.4.1 Desordem de Schottky

Considere um cristal que contém  $n$  lacunas ( $nV_M$ ) e  $n$  íons positivos ( $nM$ ) na sub-rede catiônica e  $n$  lacunas ( $nV_O$ ) e  $n$  íons negativos ( $nO$ ) na sub-rede aniônica. Como visto na seção anterior, uma lacuna de qualquer das duas sub-redes é criada movendo-se um íon do interior para a superfície. Vamos tomar  $\Delta g_{V_M}$  como a diferença entre a energia livre de Gibbs do cristal com uma lacuna catiônica e o cristal perfeito. Vamos tomar também  $\Delta g_{V_O}$  a quantidade análoga para a lacuna aniônica. Conforme a referência [7], a variação de energia livre de lacunas  $\Delta g_V$  pode ser aproximada por:

$$\Delta g_V = \Delta h_V - T\Delta s_V \quad (2.1)$$

$\Delta g_V$  é a energia de formação de uma lacuna, que contém o termo de entalpia de formação da lacuna  $\Delta h_V$  e o termo de entropia de vibração  $\Delta s_V$ . Por outro lado, ao se considerar uma população de defeitos pontuais, tem que se considerar o termo de entropia de mistura  $T\Delta S_{mistura}$ , onde  $\Delta S_{mistura}$  é dado por  $k \ln W$ . Portanto, a energia livre de Gibbs de um cristal contendo os dois tipos de lacunas é:

$$\Delta G(n_{V_M}, n_{V_O}) = \Delta G_O + n_{V_M} \Delta h_V + n_{V_O} T\Delta s_V - kT \ln W \quad (2.2)$$

O fatorial de  $W$  é o número de arranjos diferentes das lacunas ( $nV_M$ ), dos íons positivos ( $nM$ ) na sub-rede catiônica, e das lacunas ( $nV_O$ ) e dos íons negativos ( $nO$ ) na sub-rede aniônica.  $W$  é dado por

$$W = \frac{(n_M + n_{V_M})! (n_{O_o} + n_{V_O})!}{n_{V_M}! n_V! n_{V_O}! n_{O_o}!} \quad (2.3)$$

Se o cristal é livre de átomos de impurezas, a condição de neutralidade elétrica requer que o número de lacunas catiônicas seja igual ao número de lacunas aniônicas, ou

$$n_{V_M} = n_{V_O} = n_V \quad (2.4)$$

Com esta restrição, as equações (2.2) e (2.3) se reduzem a

$$\Delta G(n_V) = \Delta G_O + n_V \Delta g_s - 2kT \ln \left[ \frac{(n + n_V)!}{n_V! n!} \right] \quad (2.5)$$

onde  $n$  representa o número de sítios ocupados na sub-rede catiônica ou aniônica ( $n = n_M = n_O$ ). O termo

$$\Delta g_s = \Delta g_{V_M} + \Delta g_{V_O} \quad (2.6)$$

é a energia necessária para criar um par de defeitos simples consistindo de uma lacuna catiônica e um lacuna aniônica, ou a energia de formação de defeito de Schottky. Tomando-se a aproximação de Stirling, em que  $\ln n! = n \ln n - n$ , e a fração de sítios vagos da sub-rede aniônica ou catiônica, que é denotada por  $[V]$  (a fração de defeitos é representada pelo símbolo de defeitos entre colchetes), a condição de equilíbrio  $dG/dn_V = 0$  resulta em:

$$\frac{n_V}{n_V + n} = [V] = [V_M] = [V_O] = \exp \left( - \frac{\Delta g_s}{2KT} \right) \quad (2.7)$$

A análise acima de equilíbrio de defeito de Schottky será, a seguir, estendida ao caso de um cristal não estequiométrico. A não-estequiometria, de um sólido de fórmula nominal  $MO$ , em que o número de cátions não é igual ao número de ânions, origina-se por duas razões.

Em muitos compostos iônicos, o cátion possui mais do que um estado de valência estável, e seus compostos cristalinos podem representar uma mistura das duas valências. Como um exemplo, o óxido de ferro pode conter uma mistura dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  mantendo a estrutura cristalina do  $FeO$  puro. Neste caso, para que a neutralidade elétrica seja mantida,

a razão oxigênio/ferro tem que aumentar na proporção ao da quantidade do ferro trivalente presente. A fórmula  $\text{FeO}_{1+x}$  (onde  $x > 0$ ) pode ser usada para representar este tipo de não estequiometria. Desde que o número de anions exceda o número de cátions para  $x > 0$ , ainda que o número de sítios da rede aniônica seja igual ao número dos sítios da rede catiônica, lacunas têm que estar presente na sub-rede catiônica em excesso à concentração prevista termodinamicamente para o cristal estequiométrico. Alternativamente, o excesso de oxigênio pode ser acomodado como íons intersticiais, enquanto a sub-rede catiônica permanece perfeita. Um tipo similar de não estequiometria ocorre no  $\text{UO}_2$ , e desvios da estequiometria são muito importantes no desempenho deste material nos elementos combustíveis para reatores nucleares.

Outro método comum de se criar não estequiometria em um cristal é introduzir um cátion diferente na solução sólida. Este processo é conhecido como dopagem. Como mostrado na Figura 2.4, o cátion adicionado forma uma impureza substitucional na sub-rede catiônica da matriz cristalina. Se a impureza catiônica tem uma valência mais alta do que o cátion da matriz cristalina, neutralidade requer que lacunas sejam criadas na sub-rede catiônica. Se uma impureza de valência mais baixa é adicionada, serão geradas lacunas aniônicas.

Uma impureza pode ser da mesma espécie química como os cátions da rede da matriz em questão mas de valência diferente, ou então ela pode ser uma espécie química diferente. Em ambos os eventos, impurezas iônicas são diferenciadas a partir dos cátions da matriz por uma carga diferente. Será considerado somente o caso em que o desequilíbrio na neutralidade elétrica ocasionado pelas impurezas catiônicas é compensada pela formação de lacuna, na sub-rede catiônica ou na aniônica, dependendo da carga da impureza iônica.

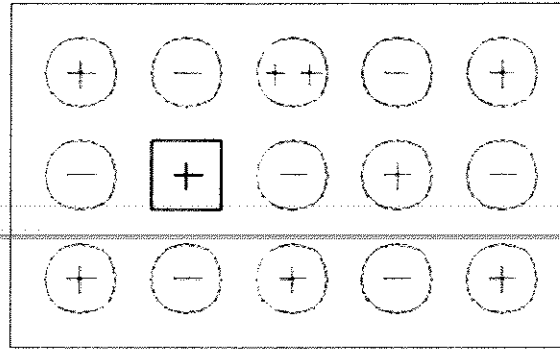


Figura 2.4 – Impureza catiônica divalente em um cristal do tipo MO.

Como ilustração, considere um cristal do tipo MO com cargas  $q_M = q_O$  nas sub-redes catiônica e aniônica da matriz. Impurezas iônicas  $n_{Mf_M}$  de carga  $q_f$  são adicionadas à sub-rede catiônica. A solução sólida contém sítios da rede catiônica  $n_{M_M^*}$  onde são distribuídos os íons de impurezas  $n_{Mf_M}$ , cátions da matriz  $n_M$ , e lacunas catiônicas  $n_{V_M^*}$ . Os sítios da sub-rede aniônica  $n_{O_o}$  são divididos pelos íons negativos  $n_{O_o}$  e lacunas aniônicas  $n_{V_o^*}$ . Estas quantidades são relacionadas por

$$n_{M_M^*} = n_{Mf_M} + n_M + n_{V_M^*}$$

$$n_{O_o} = n_{O_o} + n_{V_o^*}$$

A condição de neutralidade elétrica requer que, na região do cristal considerado, existe um número igual de cargas positivas e negativas:

$$q_f n_{Mf_M} + q_M n_M = q_O n_O$$

ou

$$q_f n_{Mf_M} + q_M (n_{M_M^*} - n_{Mf_M} - n_{V_M^*}) = q_O (n_{O_o} - n_{V_o^*})$$

Para um cristal do tipo

$$q_M = q_O$$

e

$$n_{M_M} = n_{O_O}$$

então a condição de neutralidade torna-se

$$\left( \frac{q_f}{q_M} - 1 \right) n_{Mf_M} + n_{V_O} = n_{V_M} \quad (2.8)$$

Se a impureza catiônica tem uma valência mais alta do que o cátion da matriz, a Equação 2.8 mostra que o número de lacunas na sub-rede catiônica tem que exceder o número de lacunas aniônicas para manter a neutralidade elétrica. Esta fórmula também indica que as lacunas aniônicas comportam como cargas positivas e as lacunas catiônicas como cargas negativas, como visto na seção 2.2.3.

O teor de impureza do cristal ( $n_{Mf_M}$ ) é presumidamente fixado; portanto, quando se busca a condição de equilíbrio, considera-se a energia livre de Gibbs do cristal como uma função da concentração de lacunas  $n_{Mf_M}$  e  $n_{V_O}$ . A equação 2.2 corretamente descreve a energia livre do cristal neste caso, bem como na situação livre de impurezas. Entretanto, desde que a sub-rede catiônica contém uma espécie adicional, o fatorial de W é

$$W = W_M W_O = \frac{(n_{V_M} + n_M + n_{Mf_M})! (n_{V_O} + n_{O_O})!}{n_{V_M}! n_M! n_{Mf_M}! n_{V_O}! n_{O_O}!} \quad (2.9)$$

onde  $W_M$  e  $W_O$  são fatoriais para as sub-redes individuais. Por causa da condição de neutralidade elétrica da Equação 2.8, a energia livre do cristal é uma função de somente uma das variáveis  $n_{V_M}$  e  $n_{V_O}$ , sendo assim vamos usar a última. A condição de equilíbrio é

$$\frac{dG}{dn_{V_o}} = 0$$

Dividindo  $W$  em seus componentes  $W_M$  e  $W_o$ , pode-se escrever a derivada da Equação 2.2 em relação a  $n_{V_o}$ , como se segue

$$\frac{dG}{dn_{V_o}} = \left( \frac{dn_{V_M}}{dn_{V_o}} \right) \Delta g_{V_M} + \Delta g_{V_o} - kT \left[ \left( \frac{dn_{V_M}}{dn_{V_o}} \right) \frac{d \ln W_M}{dn_{V_M}} + \frac{d \ln W_o}{dn_{V_o}} \right] \quad (2.10)$$

Desde que  $n_{V_M}$  e  $n_{V_o}$  são linearmente relacionados com a Equação 2.8, a derivada  $dn_{V_M}/dn_{V_o}$  é unitária.

As derivadas dos termos fatoriais são obtidos a partir da Equação 2.9:

$$\frac{d \ln W_M}{dn_{V_M}} = -\ln \left( \frac{n_{V_M}}{n_{V_M} + n_M + n_{Mf_M}} \right) = -\ln[V_M] \frac{d \ln W_o}{dn_{V_o}} = -\ln \left( \frac{n_{V_o}}{n_{V_o} + n_{Oo}} \right) = -\ln[V_o]$$

As concentrações  $[V_M]$  e  $[V_o]$  são as frações das lacunas nas sub-redes catiônicas e aniônicas, respectivamente. Combinando as quatro equações precedentes, tem-se

$$[V_M][V_o] = \exp \left( -\frac{\Delta g_S}{KT} \right) \quad (2.11)$$

e a condição de neutralidade elétrica, Equação 2.8, em termos das frações de sítios torna-se

$$\left( \frac{q_f}{q_M} - 1 \right) [Mf_M] + [V_o] = [V_M] \quad (2.12)$$

Aqui  $[Mf_M]$  é a fração de sítios catiônicos no sólido que estão ocupadas pelos íons de impurezas. Resolvidas simultaneamente, as Equações 2.11 e 2.12 determinam  $[V_M]$  e

$[V_O]$ . O resultado para o cristal não dopado, Equação 2.7, é visto ser um caso especial das equações acima para  $[Mf_M] = 0$ .

Quando diferentes condições que causam desequilíbrios nas concentrações de lacunas catiônicas e aniônicas são analisadas de maneira similar, a condição de equilíbrio é sempre dada pela Equação 2.11, e muda somente a condição de neutralidade elétrica. Então, indiferente a qualquer problema que ocorra ao cristal, as concentrações de lacunas são sempre descritas pela Equação 2.11. Esta fórmula engloba todas as características da lei da ação da massa; se uma das concentrações de lacunas é alterada artificialmente por um agente externo, a outra concentração de lacunas muda de uma maneira que satisfaça a Equação 2.11.

Em um cristal puro do tipo  $MO_2$  (p. ex. a estrutura da fluorita), a desordem de Schottky consiste de duas vezes mais de lacunas aniônicas do que de lacunas catiônicas. Uma análise similar a aquela apresentada para o composto do tipo  $MO$  fornece a seguinte lei da ação da massa:

$$[V_M][V_O^2] = \exp\left(-\frac{\Delta g_S}{KT}\right) \quad (2.13)$$

onde  $\Delta g_S$  é a energia de formação de duas lacunas aniônica e uma lacuna catiônica. A neutralidade elétrica no cristal puro requer que  $n_{V_O} = 2n_{V_M}$ , ou em termos de frações de sítios,  $[V_M] = [V_O]$ . A Equação 2.13 reduz a

$$[V_M] = [V_O] = \exp\left(-\frac{\Delta g_S}{3KT}\right) \quad (2.14)$$

#### 2.2.4.2 Desordem de Frenkel

A termodinâmica dos defeitos de Frenkel pode ser analisada de uma maneira similar a aquela aplicada a desordem de Schottky na seção anterior. A desordem de Frenkel pode

envolver ou cátions ou ânions, mas geralmente não os dois simultaneamente. Em ambos os casos, a concentração das lacunas e intersticiais são relacionadas pela lei da ação da massa:

$$[V_M][M_i] = \exp\left(-\frac{\Delta g_{FM}}{KT}\right) \quad (2.15)$$

para a sub-rede catiônica, e

$$[V_O][V_i] = \exp\left(-\frac{\Delta g_{FO}}{KT}\right) \quad (2.16)$$

para a sub-rede aniônica.

As concentrações  $[M_i]$  e  $[M_O]$  são as frações de ocupações dos sítios intersticiais pelos íons positivos ou negativos, e  $\Delta g_{FM}$  e  $\Delta g_{FO}$  são as energias de formação dos defeitos de Frenkel nas sub-redes catiônicas e aniônicas, respectivamente. Elas representam a energia exigida para mover um íon da sua posição normal na rede para o sítio intersticial.

A lei da ação da massa estabelecendo a desordem de Frenkel tem também de ser acompanhada por uma equação de neutralidade elétrica. No caso mais simples dos defeitos de Frenkel em um composto puro que tem o mesmo número de sítios intersticiais aos dos sítios regulares da rede, o balanço de carga é  $[V_M] = [M_i]$  ou  $([V_O] = [O_i])$  e as concentrações de defeitos são dadas por

$$[V_M] = [M_i] = \exp\left(-\frac{\Delta g_{FM}}{2KT}\right) \quad (2.17)$$

para a desordem catiônica de Frenkel, e por

$$[V_O] = [O_i] = \exp\left(-\frac{\Delta g_{FO}}{KT}\right) \quad (2.18)$$

para a desordem aniônica de Frenkel.



## 2.3. Teoria da Difusão

### 2.3.1 Descrição Macroscópica da Difusão: Leis de Fick

Existem duas abordagens para a teoria da difusão. Uma é a abordagem atomística – onde a natureza atômica do elemento que difunde é considerado explicitamente, e a outra é a abordagem macroscópica, onde considera-se que a difusão ocorre em um meio contínuo.

A primeira lei de Fick estabelece que a quantidade de material que passa por unidade de tempo através de uma área normal à direção de difusão é proporcional ao seu gradiente de concentração e é dada por [1,8-12]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.19)$$

O fator  $D$ , conhecido como coeficiente de difusão ou difusividade, é introduzido como um fator de proporcionalidade e usualmente é dado em dimensões de centímetros ou metros quadrados por segundo.  $J$  representa o fluxo de partículas atravessando um plano de área unitária por unidade de tempo,  $c$  é a concentração do traçador que difunde no plano, e  $\partial c / \partial x$  é o gradiente de concentração normal ao plano. O sinal menos significa que o fluxo caminha da região de mais alta para a de mais baixa concentração. A relação representada pela Equação 2.19 é similar na forma à lei de Ohm, em que a corrente elétrica é proporcional ao gradiente do potencial elétrico, e à lei de Fourier, em que a taxa de calor é proporcional ao gradiente de temperatura.

Em uma rede com simetria cúbica,  $D$  tem o mesmo valor em todas as direções, isto é, o sólido é isotrópico em relação a  $D$ .

Para se determinar o coeficiente de difusão através da Equação 2.19 tem-se que encontrar um arranjo onde ambos os fatores,  $J$  e  $\delta c / \delta x$ , são acessíveis às medidas experimentais. No caso da 1ª Lei de Fick acima, tem-se que satisfazer as condições de estado estacionário, ou seja onde não existe variação de concentração com o tempo.

A primeira lei é útil apenas para experiências em que a difusão ocorre no estado estacionário. Entretanto, experiências desse tipo são limitadas e as que apresentam interesses são aquelas que ocorrem no estado estacionário.

O estudo da difusão no estado estacionário é feito mediante a 2ª lei de Fick, assim deduzida:

Considere uma barra de área de seção transversal unitária com o eixo  $x$  ao longo do seu centro. Um elemento de espessura  $dx$  ao longo do eixo  $x$  da barra tem um fluxo  $J_1$  de um lado e  $J_2$  do outro lado (ver Fig. 2.5).

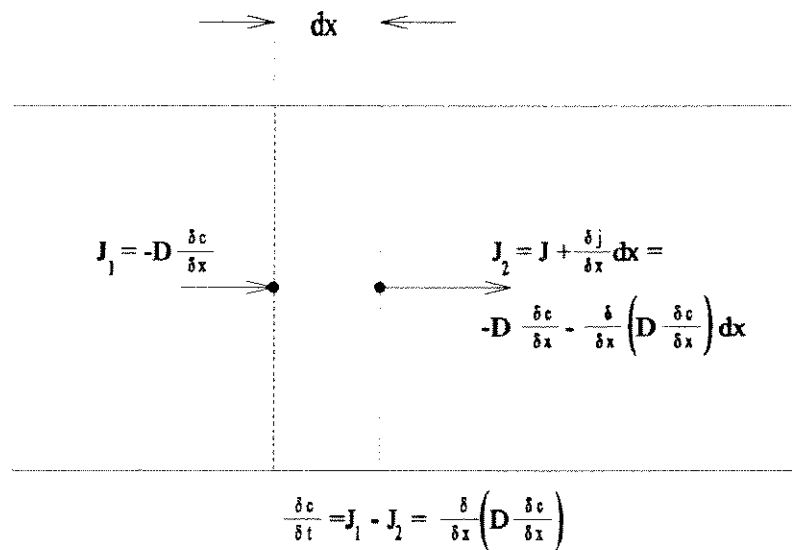


Figura 2.5 – Obtenção da segunda lei de Fick

Conforme pode-se observar o fluxo através do primeiro plano da barra é:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x},$$

e o fluxo através do segundo plano é:

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \quad (2.20).$$

Por subtração tem-se:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.21).$$

Mas  $\partial J / \partial x$ , a diferença de fluxo, é igual à taxa de variação de concentração  $-\partial c / \partial t$ , de tal maneira que pode-se obter a Segunda lei de Fick, conforme a seguir

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.22)$$

Se o coeficiente de difusão é independente da concentração, a Equação 2.22 da Segunda lei de Fick torna-se

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

A solução da 2ª lei  $C(x,t)$  corresponde ao perfil de difusão teórico, e sua expressão analítica é determinada pelas condições iniciais e de contorno associadas à experiência.

### 2.3.1.1 Soluções da Equação de Difusão

Inicialmente, será considerado nesta seção o processo de difusão no estado não estacionário, para o caso de concentração superficial constante e difusão em um sólido semi-infinito. A seguir, será considerado o caso de evaporação e condensação de material na superfície da amostra, considerando-se as mesmas condições de estado estacionário com concentração superficial constante e sólido semi-infinito. Estes casos são os de interesse para os estudos de difusão do U no  $UO_2$  desenvolvidos neste trabalho de tese.

Para o primeiro caso de difusão com concentração superficial constante em um sólido semi-infinito, as condições iniciais são:

$$\text{- para } t = 0, x > 0, C(x,0) = C_o;$$

e as condições de contorno são:

$$\text{- para } t > 0, x = 0, C(0,t) = C_s.$$

No caso em questão, a solução da segunda lei de Fick usada para a determinação do coeficiente de difusão [9] é dada por:

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_o} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.24)$$

Já para o segundo caso de concentração superficial constante em um sólido semi-infinito com evaporação ou depósito de material na superfície da amostra, existe também uma solução disponível quando a superfície é deslocada paralela a ela mesma com velocidade  $v$ . Em tal caso, o coeficiente de difusão é estimado usando a solução da segunda lei de Fick derivada para o caso de evaporação ou condensação da amostra e é dado por [13]:

$$C(x',t) = C_{ss} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{x'+vt}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(-\frac{vx'}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x'-vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (2.25)$$

onde  $C_{ss}$  é a concentração da superfície de separação entre a amostra e o meio envolvente,  $x'$  é a profundidade a partir da nova superfície, e  $v$  é a velocidade de evaporação ou condensação, sendo que  $v > 0$  para evaporação e  $v < 0$  para depósito.

## 2.3.2 Tipos de Difusão

### 2.3.2.1 Difusão em Volume

Os principais mecanismos através dos quais os átomos se difundem na rede cristalina são ilustrados esquematicamente na Figura 2.6 [1,8-10,12].

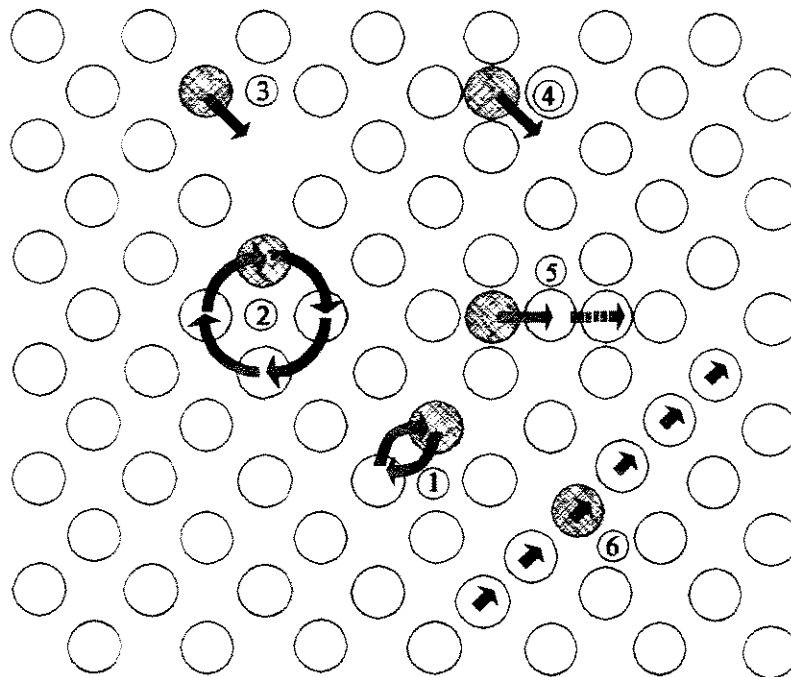


Figura 2.6 – Mecanismos de Difusão: 1) Mecanismo de troca direta; 2) Mecanismo de anel; 3) Mecanismo de lacuna; 4) Mecanismo intersticial; 5) Mecanismo intersticial indireto; 6) Mecanismo de cordão [10].

Os mecanismos (1) de troca direta e (2) de anel são concebidos como mecanismos de difusão atômica realizados através de intercâmbio entre os átomos, sendo que o primeiro mecanismo realiza-se através da troca direta com o átomo vizinho e o segundo mecanismo pela rotação de um anel entre três ou mais átomos.

Os demais mecanismos envolvem defeitos pontuais. O mecanismo (3) de lacunas tem origem quando um átomo de um sítio adjacente salta em direção a uma lacuna, e consequentemente a lacuna aparecerá no sítio que o átomo acabou de tornar vago. O mecanismo (4) intersticial é quando um átomo difunde de um sítio intersticial para outro sítio intersticial sem deslocamento permanente, e no máximo uma pequena distorção, de qualquer um dos átomos da matriz. O mecanismo (5) intersticial indireto é uma variante do mecanismo intersticial e pode ocorrer quando o átomo de um sítio na posição normal troca a sua posição com a posição intersticial. Finalmente o último é o mecanismo (6) de cordão ou intersticial estendido representado na figura acima como uma fila de átomos, em que os átomos extras são alocados na direção de empacotamento fechado, deslocando assim vários átomos de suas posições de equilíbrio.

Os dois principais mecanismos de difusão são lacunas e/ou intersticiais. Por sua vez, através desses dois mecanismos é que surgem as duas principais classes de defeitos, a saber, defeitos tipo Frenkel e do tipo Schottky. Os processos de difusão em óxidos nucleares ocorrem predominantemente através desses dois mecanismos. A abordagem do processo de difusão em óxidos nucleares, através destes dois mecanismos, será mostrada nas próximas seções.

Para demonstrar o efeito da temperatura sobre a difusividade será considerado o caso da difusão para um mecanismo lacunar.

A difusão na rede ou em volume realiza-se através do caminho do salto de um átomo da rede para o sítio da rede adjacente que está vago, como ilustrado na Fig. 2.7, ocorre no meio do caminho relativo ao salto entre as posições de uma célula a outra nos sítios cúbicos adjacentes. Para que um salto seja possível, o sítio para onde o átomo vai saltar tem que estar desocupado. O máximo da energia potencial durante o salto ocorre no espaço delineado pelo plano da face entre células, conforme mostrado no esquema da Fig. 2.7(B).

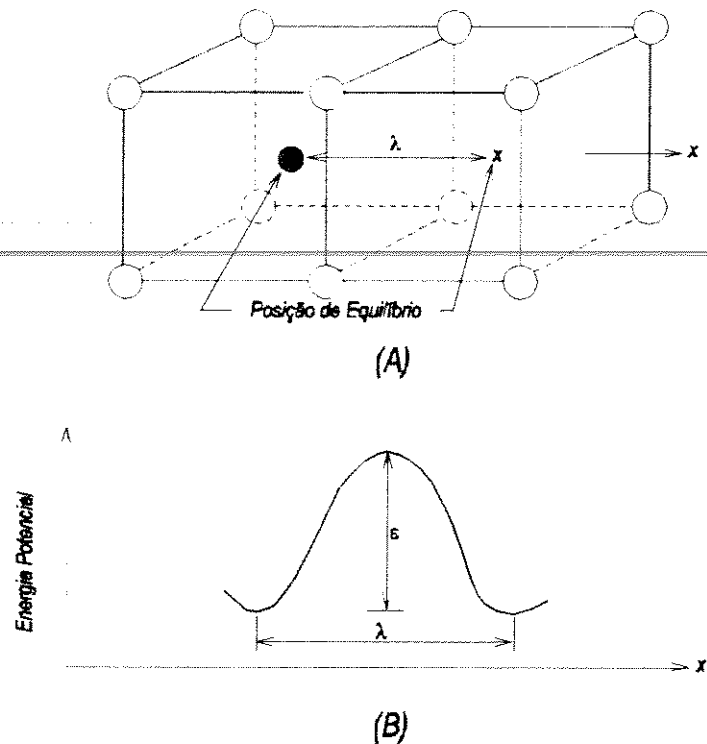


Figura 2.7 - Autodifusão através do mecanismo de lacuna na estrutura cúbica de corpo centrada.

Para uma determinada estrutura e um dado estado ativado, correlaciona-se uma frequência total de salto, conforme definida a seguir. A quantidade  $\omega$  representa a frequência com que o átomo da rede salta para um sítio particular da rede adjacente, como visto anteriormente. Na estrutura CFC da fluorita, existem  $Z = 12$  sítios vizinhos mais próximos nos quais os átomos podem pular, se os sítios estiverem vagos. Portanto, neste caso, a probabilidade de um átomo saltar é correlacionada ao nível de ocupação dos átomos nos sítios da rede. A probabilidade para que qualquer sítio particular na rede esteja vago é igual à fração de equilíbrio de lacunas no cristal, dada pela Equação 2.7, Seção 2.4. A frequência total de saltos  $\nu$  é então

$$\nu = 12\omega[V_M] = 12\omega \exp\left(\frac{\Delta S_V}{K}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_V}{KT}\right) \quad (2.26)$$

A distância do salto na Figura 2.7 é

$$\ell = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \quad (2.27)$$

O coeficiente de difusão de difusão  $D$  é dado por [8-12]:

$$D = \frac{1}{6} v \lambda^2 \quad (2.28)$$

Usando estes valores de frequência e distância de salto na Equação 2.28 tem-se

$$D = a_0^2 \omega [V_M] = a_0^2 \omega \exp\left(\frac{\Delta s_V}{K}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h}{KT}\right) \quad (2.29)$$

A Equação 2.29 define o coeficiente de difusão da espécie atômica que constitui o cristal através do mecanismo de lacuna.

É importante ressaltar que existem muitas situações nas quais o coeficiente de difusão de lacunas, ao invés do coeficiente de difusão dos átomos, é de relevante interesse. Sendo assim, pode-se observar na Figura 2.5, a evidência de que o salto de um átomo em uma direção é equivalente ao salto da lacuna na direção oposta. O coeficiente de difusão das lacunas é obtido através dos mesmos argumentos usados para o coeficiente de difusão dos átomos, exceto que não é necessário introduzir o termo  $[V_M]$ , o qual representa a probabilidade de uma lacuna estar em qualquer sítio particular. Considerando-se o deslocamento de uma lacuna, obviamente não é preciso considerar a probabilidade de se excluir um determinado lugar na rede, para que a lacuna se desloque, e, portanto, não há correlação entre os saltos da lacuna. Então, o coeficiente de difusão para lacunas em cristal cúbico de face centrada é

$$D_V = a_0^2 \omega \quad (2.30)$$



onde a frequência de salto  $\omega$  é a mesma da fórmula do coeficiente de difusão atômica, da Equação 2.29.

Em consequência tem-se que

$$D = D_V[V_M] \quad (2.31)$$

Portanto, quando a difusão ocorre pelo mecanismo de lacunas, o coeficiente de difusão do átomo na rede é igual ao coeficiente de difusão das lacunas vezes a fração dos sítios vagos na rede.

O caso na seção acima diz respeito a partículas nos sítios normais ou substitucionais da rede. Uma equação mais geral da difusão também engloba partículas que se movem nos sítios intersticiais.

Portanto, a difusão através do mecanismo intersticial na estrutura cúbica de face centrada, onde também cada átomo intersticial pode pular em direção a 12 sítios vizinhos intersticiais, é idêntico ao caso da difusão de lacunas e, portanto, a difusão regida por este mecanismo é igual a expressão da Equação 2.30, a seguir

$$D_V = a_o^2 \omega$$

O mecanismo de difusão intersticial é de considerável importância prática. Além de ser o mecanismo predominante da difusão do oxigênio no  $UO_2$ , ele comanda a difusão de impurezas em inúmeros casos onde o átomo é de pequeno tamanho.

Quando os átomos saltam entre sítios definidos no cristal, eles têm que vencer uma barreira de energia. Uma grande parte desta barreira de energia envolve a energia de deformação requerida para deslocar o átomo de uma vizinhança para criar uma abertura suficientemente grande de maneira a permitir o salto atômico. O átomo na posição mais alta desta barreira é chamado de um complexo ativado, e o estado do sistema com um átomo nesta posição meta-estável é o estado ativado [1,7-9].

Uma análise completa baseada na mecânica estatística e na teoria dos complexos ativados foram dadas por Zener [14]. Este autor considerou o sistema ou um átomo em sua posição inicial de equilíbrio e o estado ativado no ápice da barreira de potencial.

A frequência de pulo de um sítio em equilíbrio para outro é dada por

$$\omega = \varphi \exp\left(\frac{\Delta s^*}{K}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h^*}{KT}\right) \quad (2.32)$$

sendo  $\varphi$  a frequência de vibração do átomo no cristal perfeito.

As quantidades  $\Delta s^*$  e  $\Delta h^*$  são chamadas de entropia e energia de movimento envolvidas no processo ativado, ou seja para mover os átomos da posição de equilíbrio para o pico da barreira de potencial.

Se a frequência de salto é expressa pela Equação 2.32, o coeficiente de difusão para a migração atômica na estrutura cúbica de face centrada através do mecanismo de difusão de lacunas, Equação 2.29, torna-se

$$D = a_0^2 \varphi \exp\left(\frac{\Delta s^* + \Delta s_V}{K}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta h^* + \Delta h_V)}{KT}\right) \quad (2.33)$$

e, de maneira idêntica, a Equação 2.32 para ao coeficiente de difusão de lacunas torna-se

$$D_V = a_0^2 \varphi \exp\left(\frac{\Delta s^*}{K}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h^*}{KT}\right) \quad (2.34)$$

De maneira similar, resulta para o mecanismo intersticial em uma estrutura cúbica de corpo centrado o seguinte

$$D = \frac{1}{6} a_0^2 \varphi \exp\left(\frac{\Delta s^*}{K}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h^*}{KT}\right) \quad (2.35)$$

As equações 2.33 a 2.35 ilustram a variação exponencial característica do coeficiente de difusão com a temperatura.

A difusão através do mecanismo de lacunas apresentada na Equação 2.34 pode ser escrita da seguinte forma mais geral [1,8-10,12]:

$$D = Z\alpha_0^2\varphi \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) = Z\alpha_0^2\varphi \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.36)$$

onde  $Z$  é o fator de forma geométrico da estrutura cristalina.

A Equação 2.36 também pode ser generalizada na forma da soma de todos os tipos de defeitos pontuais presentes na sub-rede em consideração, conforme a seguir

$$D = \sum_d N_d D_d \quad (2.37)$$

onde  $D_d$  é o coeficiente de difusão de um defeito.

Os defeitos pontuais são formados de acordo com uma reação de oxidação; as leis de ação de massa e o balanço de carga conduzem a uma concentração de defeito, a seguir

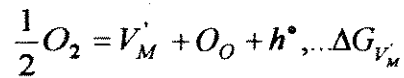
$$[d] = (P_{O_2})^p \exp\left(-\frac{\Delta G_d^\ominus}{RT}\right) \quad (2.38)$$

onde  $\Delta G_d^\ominus$  é a energia livre de Gibbs de formação efetiva, sendo portanto diferente da energia livre de Gibbs da reação de oxidação que expressa a formação de defeito na Equação 2.36. A pressão parcial de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) é dada em atmosfera e o expoente  $p$  é característico do defeito e sua carga. O coeficiente de difusão é então

$$D = Z\alpha_0^2\varphi (P_{O_2})^p \exp\left(\frac{\Delta S^* + \Delta S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^* + \Delta H_d^\ominus}{RT}\right) \quad (2.39)$$

Pode-se ilustrar a dependência do potencial de oxigênio, com o exemplo de uma lacuna ionizada negativamente.

A reação de formação



junto com a equação para a neutralidade de carga:

$$[V_M'] = [h^{\bullet}]$$

conduz a:

$$[V_M'] = K_{V_M'}^{1/2} (P_{O_2})^{1/4},$$

e então:

$$m = 1/4 \text{ e } \Delta G^{\ominus} = \frac{1}{2} \Delta G_{V_M'}$$

A Tabela 2.1 abaixo ilustra os valores de P obtidos para alguns tipos de defeitos majoritários num óxido do tipo MO.

Tabela 2.1 – Expoente de  $P_{O_2}$  para diferentes defeitos

DEFEITO	$V_M'$	$V_M''$	$M_i^{\bullet}$	$M_i^{\bullet\bullet}$
Expoente p	1/4	1/6	-1/4	-1/6
DEFEITO	$V_O^{\bullet}$	$V_O^{\bullet\bullet}$	$O_i^{\bullet}$	$O_i^{\bullet\bullet}$
Expoente p	-1/4	-1/6	1/4	1/6

As explicações e cálculos acima podem facilmente ser generalizados para óxidos com fórmula  $M_aO_b$ .

A maioria dos defeitos nos óxidos com a estrutura da fluorita são lacunas de oxigênio  $V_O^{**}$  (ou intersticiais de cátions) os quais são responsáveis pela hipo-estequiometria ( $MO_{2-x}$ ). ~~A hiper-estequiometria está conectada com os anions intersticiais. Desde que a maioria dos defeitos estão na sub-rede aniônica,  $D_M < D_O$ .~~

### 2.3.2.2 Difusão em contornos de grãos

#### I - Regimes de Difusão

A discussão será limitada para o caso específico de difusão com concentração superficial constante, e considerando-se a difusão unidirecional a partir da superfície de uma amostra policristalina. A cinética da difusão é geralmente apresentada em três regimes designados pelas letras A, B e C [9].

#### Cinética do Tipo A

A cinética do tipo A é definida pela relação:

$$(Dt)^{1/2} \gg \phi \quad (2.40)$$

D e t têm os seus significados usuais e  $\phi$  é o diâmetro médio do grão. O esquema apresentando a cinética do tipo A é apresentado na Figura 2.8. As linhas na parte inferior da região pontilhada desta figura são contornos de isoconcentrações.

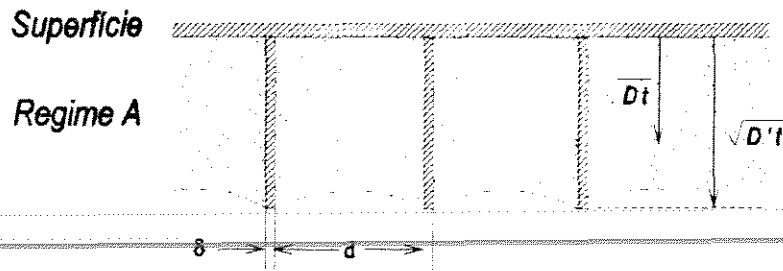


Figura 2.8 – Figura esquemática representativa da cinética do tipo A.

Os perfis de concentração normalmente seguem a solução da equação de Fick para um sistema homogêneo, mas o coeficiente de difusão medido é de fato um coeficiente aparente, dado pela equação de Hart [15]:

$$D_{\text{aparente}} = (1 - f)D + fD', \quad (2.41)$$

onde  $f$  é a fração volumétrica de sítios do contorno de grão e  $D'$  é o coeficiente de difusão em contornos de grãos. Em um policristal  $f \approx 3\delta/d$ , sendo  $\delta$  a espessura do contorno de grão.

### Cinética do Tipo B

Este é o tipo de difusão em contornos de grãos mais usual e é intermediário aos tipos A e C. A relação entre o tamanho de grão, a largura do seu contorno e o coeficiente de difusão é dado pela relação:

$$\delta \ll (Dt)^{1/2} < \phi/2 \quad (2.42)$$

Neste caso, existe difusão simultânea em volume, partindo da superfície, difusão ao longo do contorno de grão, e difusão lateral para dentro dos grãos a partir dos seus contornos (Figura 2.9).

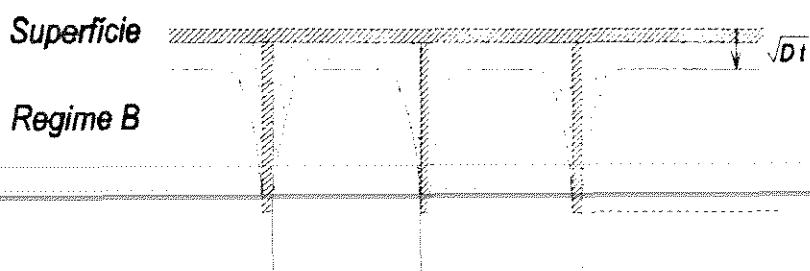


Figura 2.9 – Figura esquemática representativa da cinética do tipo B.

### Cinética do Tipo C

A relação entre o coeficiente de difusão e a largura do contorno que define a difusão intergranular do tipo C é dada por

$$(Dt)^{1/2} \ll \delta \quad (2.43)$$

A penetração em volume é desprezível comparada à largura do contorno de grão. A difusão é praticamente limitada aos canais que constituem os contornos de grãos, sem qualquer difusão lateral no volume (Figura 2.10).

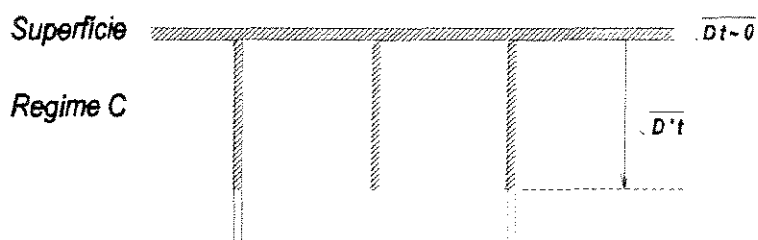


Figura 2.10 – Figura esquemática representativa da cinética do tipo C

A cinética do tipo C é de grande interesse, uma vez que permite uma medida direta de  $D'$ . Este caso é de difícil execução experimental devido ao fato de requerer tempo de difusão extremamente pequeno.

## II – Soluções Analíticas

A solução matemática do problema é complicada, mas expressões simplificadas podem ser obtidas para certas condições experimentais. A concentração contém três componentes:

- $C_I$  devido a difusão em volume a partir da superfície,
- $C_{II}$  devido a difusão lateral em volume a partir do contorno de grão,
- $C_{III}$  devido a difusão no próprio contorno de grão.

A contribuição de  $C_{III}$  é geralmente desprezível. Após longo período de difusão, além de uma certa profundidade,  $C_I$  torna-se desprezível em relação a  $C_{II}$ .

O perfil de distribuição da concentração em função da distância, no caso mais simples, pode ser decomposto em duas partes:

- A primeira parte, para pequenas penetrações, que produz  $D$  (ou  $D_{\text{aparente}}$  em uma amostra policristalina),
- A segunda parte, para grandes penetrações, chamada de cauda da curva, a partir da qual obtém-se o produto  $D'\delta$ .

Estas duas partes são separadas através da representação gráfica apropriada da concentração versus profundidade, baseadas na solução analítica do problema.

### Modelo de Fischer

Para estudos da difusividade em bicristais, Fisher [16] sugere a seguinte análise para se obter os valores de coeficiente de difusão em contornos de grãos no regime B. Considere



que o contorno de grão seja uma região de largura  $\delta$ , onde  $D' \gg D$ . Uma seção normal ao contorno de grão e a superfície livre é mostrada na Figura 2.11.

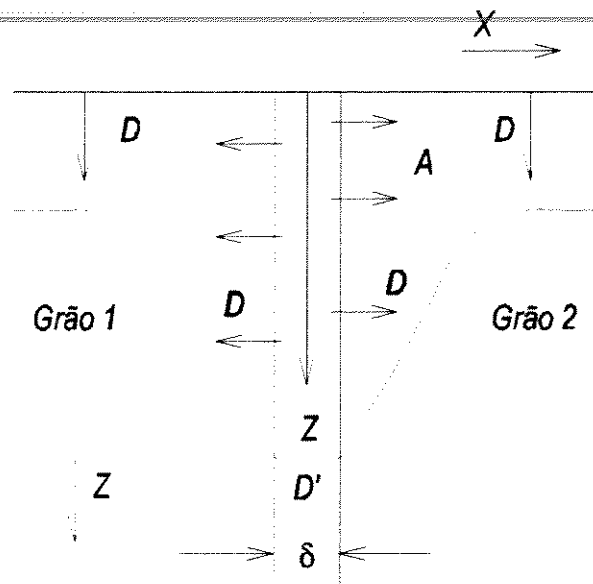


Figura 2.11 – Modelo de Fisher para contorno de grão através de uma curva de isoconcentração.

A equação para a solução aproximada para a difusão na região intergranular pode ser escrita, segundo Fisher [16], por:

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c'}{\partial z^2} + \frac{D}{\delta/2} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad x = \pm \delta/2 \quad (2-44)$$

O primeiro termo do segundo membro da Equação 2.44 é o termo usual da divergência do fluxo na direção de penetração  $z$ . O segundo termo expressa a difusão lateral a partir da região intergranular para os grãos.

A determinação da concentração do traçador numa posição  $A(x,z)$  é determinada pela resolução do sistema de equações formado pelas equações 2.23 e 2.44.

### Modelo de Whipple

Soluções exatas para a concentração superficial constante ( $c_o$ ) no regime B é dada por Whipple [17], através da seguinte expressão:

$$c(z,t) = c_o \left\{ \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \frac{2\eta}{\sqrt{2\lambda}} (C_{II} + C_{III}) \right\} \quad (2.45)$$

onde  $c$  é a concentração na profundidade  $z$ , com as seguintes variáveis adimensionais:

- $\eta = z/(Dt)^{1/2}$
- $\lambda = (\phi/2)/(Dt)^{1/2}$

O termo  $C_{III}$  é geralmente desprezível. Para pequenas penetrações, o termo  $C_I$  é dominante, e o termo Gaussiano ou função erro é facilmente reconhecido na Equação 2.45.

Os termos  $C_{II}$  e  $C_{III}$  são expressos por expressões complexas e não serão consideradas neste trabalho.

Dada a complexidade analítica do modelo de Whipple, ele normalmente apresenta pouca utilização prática.

### Modelo de Whipple-Le Claire

O modelo de Whipple apresenta interesse prático quando se considera as simplificações introduzidas por Le Claire [18].

Na expressão (2.45) para penetrações suficientemente grandes  $C_I$  torna-se desprezível, e a contribuição de  $C_{II}$  pode ser medida.

A contribuição do termo  $C_{III}$  geralmente é desprezível.

Na abordagem de Le Claire para a difusão do tipo B é introduzido o parâmetro  $\beta$  diretamente relacionada com a forma do perfil de difusão.

$$\beta = \frac{D'-D}{D} \frac{\delta}{2(Dt)^{1/2}} \approx \frac{D'}{D} \frac{\delta}{2(Dt)^{1/2}} \quad (2.46)$$

Os contornos de isoconcentrações são mais agudos, quanto maior for o valor de  $\beta$  (Figura 2.12). Para distinguir as contribuições de  $C_I$  e  $C_{II}$  sobre o perfil de concentração,  $\beta$  tem de ser suficientemente grande; de acordo com Le Claire, a condição é  $\beta > 10$ .

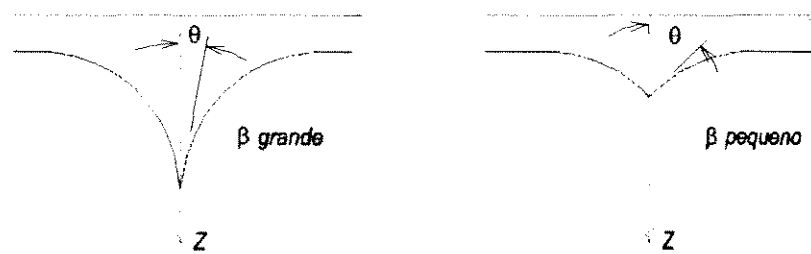


Figura 2.12 – Efeito do parâmetro  $\beta$  na forma dos contornos de isoconcentrações

A solução de Whipple mostra que sob estas condições,  $C_{II} \beta^{1/2}$  depende somente de  $\eta\beta^{-1/2}$ , e então é possível uma representação universal de perfis de concentrações em coordenadas reduzidas.

Entretanto, seguindo as observações de Le Claire, é melhor considerar a função:

$$\partial \text{Log} c / \partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5} \quad (2.47)$$

que é praticamente independente de  $\eta\beta^{-1/2}$  para  $\beta > 10$ , e é igual a  $-0,78$  quando  $\eta\beta^{-1/2} > 3$ .

Diferenciando  $\eta\beta^{-1/2}$  com respeito a  $z$ , obtém-se:

$$D'\delta = \left(\frac{4D}{t}\right)^{1/2} \left[ \frac{\partial(\eta\beta^{-1/2})}{\partial z} \right]^{-2}$$

a partir da qual:

$$D'\delta = \left(-\frac{\partial \text{Log}c}{\partial z^{6/5}}\right)^{-5/3} \left(\frac{4D}{t}\right)^{1/2} \left[-\frac{\partial \text{Log}c}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}\right]^{5/3}$$

e com o valor 0,78 para o terceiro fator entre parênteses do lado direito:

$$D'\delta = 0,66 \left(\frac{4D}{t}\right)^{1/2} \left(-\frac{\partial \text{Log}c}{\partial z^{6/5}}\right)^{-5/3} \quad (2.48)$$

O último fator da Equação 2.48 é determinado a partir dos resultados experimentais se a cauda da curva de penetração é tal que  $\text{Log}c \propto z^{6/5}$ .

## 2.4 Revisão de Difusão e Defeitos no UO<sub>2</sub>

### 2.4.1 Autodifusão do Urânio no UO<sub>2</sub>

Um grande número de estudos tem sido realizado para a autodifusão do urânio no UO<sub>2</sub>. Os resultados apresentados na literatura são muito discrepantes. Valores diferentes têm sido determinados para o coeficiente de difusão do urânio em óxido estequiométrico ou nominalmente estequiométrico.

Para as determinações de coeficientes de difusão, um grande número de técnicas experimentais tem sido utilizado para determinar a difusão do urânio no UO<sub>2</sub>. Os principais resultados experimentais disponíveis na literatura, bem como as técnicas experimentais empregadas nas determinações desses resultados, estão resumidos na Tabela 2.2. Muitas das diferenças dos resultados experimentais podem ser creditadas a limitações experimentais do método usado, a possíveis efeitos da difusão em contorno de grão, e a variações ou falta de controle da estequiometria das amostras analisadas.

A maioria dos trabalhos experimentais utilizaram algum tipo de procedimento de seccionamento para estabelecer um gradiente de concentração através de análises isotópicas

com a utilização de traçadores tais como U-233, U-234, U-235 ou U-237. Os métodos analíticos incluem contagem de partículas  $\alpha$ , espectrometria  $\alpha$  e  $\gamma$ , e radiografia  $\alpha$ .

Belle [19] mediu coeficientes de difusão para o íon urânio ( $U^{4+}$ ) no  $UO_2$  essencialmente estequiométrico usando a técnica experimental de decréscimo de atividade superficial, a saber, a atividade na superfície é determinada somente medindo-a antes e após o tratamento térmico de difusão. A fonte instantânea e a geometria do sólido semi-infinito é obtida pela deposição, através da evaporação em vácuo, de um filme fino de  $UO_2$  altamente enriquecido em U-235 no plano da superfície de uma pastilha sinterizada de  $UO_2$  natural de alta densidade.

A vantagem do método de decréscimo de atividade superficial é a facilidade em se obter a diferença na atividade alfa entre o  $UO_2$  natural e aquele enriquecido em U-235. Diferentemente de muitos outros trabalhos, a atividade alfa, nos trabalhos de Belle [19] e Auskern e Belle [20], foi devida principalmente ao isótopo U-234, que está presente no  $UO_2$  enriquecido com U-235. Por outro lado, uma deficiência desta técnica é a incerteza no valor absoluto para a faixa efetiva da partícula alfa no óxido e, portanto, este método é fortemente dependente da reprodutibilidade do sistema de contagem.

Tabela 2.2 - Difusão do urânio no UO<sub>2</sub>.

MÉTODO EXPERIMENTAL	TIPO DE AMOSTRA	ATMOSFERA DE DIFUSÃO	TEMPERATURA (°C)	D (cm <sup>2</sup> /s)	D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	EN. ATIVAÇÃO (eV)	OBSERVAÇÕES	Ref.
Decréscimo de atividade superficial; atividade α U-234 a partir de U-235	Pastilha de alta densidade (≅ 98% DT), grão: 20-40 μm.	H <sub>2</sub>	1450-1785	-	4,3.10 <sup>-4</sup>	3,8	Incerteza na faixa de partícula α. Não distingue D <sub>v</sub> e D <sub>cg</sub>	[19-20]
Decréscimo de atividade superficial (absorção de radiação α; isótopo U-233) em conjunção com abrasão.	Pastilha de alta densidade (≅ 97% DT); grão: 50 μm.	H <sub>2</sub> Ar	1300-1600 900-1200	- -	0,23 -	4,5 2,3	Idem. Espessura camada removida: 03 ± 0,04 μm	[21]
Espectrometria α; combinada com seccionamento e decréscimo atividade superficial; U-235	Amostras sinterizadas (não especificou detalhes)	Atmosfera em equilíbrio Ar (purificado) Ar+5x10 <sup>-4</sup> atm. O <sub>2</sub>	1400-1650 1400-1600 1700 1700	- - 5.10 <sup>-16</sup> -	2,04.10 <sup>-3</sup> 2,79.10 <sup>-2</sup> - -	3,9 4,1 - -	Volatilização considerável com UO <sub>2,115</sub>	[24]
Espectrometria α combinada com seccionamento; isótopo U-233	Monocristal e pastilha com grão 12 μm.	H <sub>2</sub>	1477-1720	-	4.10 <sup>-7</sup>	3,0	Obtido também coeficientes de difusão em contornos de grãos: ∇ = D <sub>cg</sub> /D <sub>v</sub> = 10 <sup>5</sup>	[30]
Espectrometria γ combinada com seccionamento; isótopo U-237	Pastilha de alta densidade (99% DT); grão 100-200 μm.	Ar (7-8 atm.) saturado em vapor de UO <sub>2</sub> em cápsula Ta	1900-2150	-	5,82.10 <sup>-5</sup>	3,2	Expressão de D em contorno de grão D <sub>cg</sub> 2a = 5,19.10 <sup>-9</sup> exp(-47200) cm <sup>2</sup> /s; 2a = espessura de contorno de grão	[25]
Sinterização	Pastilha policristalina (densidade: 94-98% D.T.)	Atmosfera de hélio com 99,99% de pureza	1700-1900	-	0,09	4,6	Determinação de D através do modelo de densificação térmica de Assmann e Stehle	[26]
Espectrometria α; isótopo U-233	Monocristais e policristais c/ grãos 12 μm.	CO/CO <sub>2</sub>	1400-1650 1350-1450	- -	1,09 6,79.10 <sup>-3</sup>	4,6 3,5	∇ = D <sub>cg</sub> /D <sub>v</sub> = 10 <sup>5</sup>	[23]
Degradação de energia α Isótopo de U-233	Monocristais	CO/CO <sub>2</sub>	1620-2010	-	6,8.10 <sup>5</sup>	4,3	-	[28-29]
Degradação de energia α - Isótopo U-233	Monocristais e policristais	H <sub>2</sub> e CO/CO <sub>2</sub>	1500-1550 1500	≤3.10 <sup>-6</sup> 7,8.10 <sup>-17</sup>	- -	4,8(*) 5,6(*)	(*)Os valores de Q foram sugerido com base no modelo de defeitos de Matzke	[27] [33]

Em razão da significativa pressão de vapor do  $\text{UO}_2$  [20], é necessário prever experimentalmente a perda da camada ativa de  $\text{UO}_2$  por evaporação. Com esta finalidade, os experimentos de recozimentos de difusão foram feitos com as superfícies ativas de um par de amostras colocadas face a face. Em um arranjo deste tipo pode existir uma transferência de material de uma face para a outra, mas não existe perda de material como um todo através da aresta da interface. Desta maneira, Auskern e Belle [19,20]], obtiveram a seguinte expressão para o coeficiente de autodifusão do U no  $\text{UO}_2$  policristalino:

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 4,3 \times 10^{-4} \exp(-3,82/kT)$$

Auskern e Belle [20] não consideraram seus trabalhos realizados através do método de seccionamento, por considerá-lo desvantajoso em relação ao método de decréscimo de atividade residual. A explicação, conforme estes autores, é a de que o método de seccionamento apresenta dificuldades na remoção de camadas uniformes e suficientemente fina da superfície da pastilha através da abrasão.

Lindner e Schmitz [22] determinaram a equação do coeficiente de difusão para o urânio no  $\text{UO}_2$  como  $D(\text{cm}^2/\text{s}) = 0,23 \exp(-4,54/kT)$ . Este resultado foi obtido empregando o método de decréscimo de atividade alfa, porém utilizando U-233 como traçador ao invés do  $\text{UO}_2$  enriquecido em U-235 usado por Auskern e Belle [19-21]. Como Lindner e Schmitz [22] não utilizaram o par de difusão colocado face a face, existe a possibilidade de ter ocorrido perdas por evaporação. Adicionalmente, estes autores estabeleceram a distribuição de concentração do U-233 no óxido sinterizado usando um equipamento de abrasão para remover camadas da ordem de  $0,3 \pm 0,04 \mu\text{m}$ . Os resultados de determinação do coeficiente de difusão obtidos empregando-se a técnica de seccionamento foram semelhantes àqueles obtidos com o emprego da técnica de decréscimo de atividade alfa.

Conforme mostrado acima, espectrometria de radiação alfa tem sido usada com e sem procedimentos de seccionamento para estabelecer um gradiente de concentração. Em princípio a distribuição de energia de partículas alfa emergindo normal à superfície de uma pastilha é medida após o tratamento térmico de difusão. A perda de energia de uma partícula alfa é proporcional a distância que a partícula viaja através da amostra. A energia da

radiação alfa é uma medida da profundidade de penetração do traçador, e a intensidade de radiação é proporcional à concentração naquela profundidade. Portanto o espectro de intensidade energia do traçador antes e após o recozimento é suficiente para determinar o coeficiente de difusão. Esta técnica também foi usada por Hawkins e Alcock [23] e por Marin e Contamin [24].

Hawkins e Alcock [23], utilizando o método de atividade de superfície, calcularam a seguinte expressão:

$$D(\text{cm}^2 / \text{s}) = 1,2 \exp(-4,68 / kT)$$

porém, por outro lado, utilizando a análise de perfis de concentração por intermédio da espectrometria alpha, eles estimaram o coeficiente de difusão em volume como:

$$D(\text{cm}^2 / \text{s}) = 4 \times 10^{-7} \exp(-3,04 / kT),$$

Comparando os perfis de concentração em materiais mono e policristalinos eles encontraram diferenças consideráveis, que foram atribuídas a difusão em contorno de grão. A partir da análise dos resultados eles concluíram que o coeficiente de difusão em contorno de grão foi de  $10^5$  vezes maior do que o coeficiente de difusão em volume, mas que as energias de ativação eram praticamente as mesmas.

Uma variante deste procedimento foi usado por Yajima et al. [25]. Estes autores prepararam um pó de  $\text{UO}_2$  contendo U-237 o qual foi evaporado na superfície polida das pastilhas. Eles usaram espectrometria de raios  $\gamma$  para identificar o isótopo traçador nas etapas de recozimento de difusão e seccionamento. Estes autores confirmaram a importância da difusão em contorno de grão em  $\text{UO}_2$  policristalino em altas temperaturas. O coeficiente de difusão em rede foi estimado em,

$$D(\text{cm}^2 / \text{s}) = 5,82 \times 10^{-5} \exp(-3,13 / kT),$$

enquanto que a difusão em contorno de grão segue a equação,



$$D^2\alpha(\text{cm}^3/\text{s}) = 5,19 \times 10^{-9} \exp(-2,05/kT)$$

Assmann e Stehle [26] determinaram o coeficiente de autodifusão para a difusão volumétrica do urânio a partir de testes de re-sinterização de pastilhas policristalinas de  $\text{UO}_2$  com diferentes microestruturas. A equação do coeficiente de difusão resultante dos valores experimentais é a seguinte:

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 9 \times 10^{-2} \exp(-4,60/kT)$$

Estes autores compararam seus resultados com os citados nas referências [20-22 e 25] e foi verificado uma boa concordância com estes resultados da literatura.

Matzke [27] encontrou valores baixos para os coeficientes de difusão em amostras recozidas sob fluxo de hidrogênio quando comparados com a maioria dos resultados anteriores. Para a energia de ativação este autor, baseado no seu modelo de desordem no  $\text{UO}_2$ , sugere um valor de  $4,8 \pm 0,3$  eV.

O mesmo tipo de resultado foi obtido por Reimann e Lundy [28] que não conseguiram detectar nenhuma penetração no monocristal após recozimento por mais do que 100 horas a  $1400$  °C. Para monocristais na faixa de temperatura de  $1620 - 2010$  °C estes autores determinaram a seguinte relação de Arrhenius [28-29]:

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 6,8 \times 10^{-5} \exp(-4,26/kT).$$

Marin e Contamin [24] usaram a espectrometria de partículas alfa para medir difusão do U no  $\text{UO}_2$  e reportaram um valor de  $D = 5 \cdot 10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  a  $1700$  °C.

Como pode ser visto na Tabela 2.2, a discordância entre os resultados das medidas dos coeficientes de difusão entre os diversos autores é muito grande. Entre as principais pesquisas realizadas, à medida que os trabalhos foram sendo feitos, vários autores foram encontrando lacunas a serem preenchidas em relação aos trabalhos dos seus predecessores ou aos dos seus próprios trabalhos anteriores. Obviamente existem diferenças, não somente

entre as técnicas experimentais, mas também entre os tipos de amostras usadas e, portanto, parece bastante improvável que estas diferenças possam ser racionalizadas.

Considerando as observações sobre o material nominalmente estequiométrico, a faixa de energias de ativação encontrada varia entre 3,04 e 4,68 eV [30]. Várias razões têm sido propostas para explicar a falta de concordância desses valores. Nestas estão incluídas as contribuições do contorno de grão para a medida da difusão [25,30], os efeitos de impurezas, a não estequiometria de amostras, e aquela devido a contribuição à difusão de vários mecanismos associados [31].

No caso do possível efeito da contribuição de contorno de grão, entretanto, existe desacordo entre as várias observações. Por exemplo, Alcock et al. [30] usando a técnica de seccionamento obteve uma energia de ativação de 4,68 eV com coeficiente de difusão similar aos valores obtidos por Auskern e Belle [20], que usaram o método de decréscimo de atividade superficial.

Lidiard [31] sugeriu que a variação nas medidas de coeficiente de difusão entre as várias investigações foi provavelmente devido a influência de impurezas, principalmente as metálicas substitucionais, e também do pequeno desvio da composição estequiométrica, tida como estequiométrica.

A variação com a composição nas energias de ativação descritas nos trabalhos de Hawkins et al. [23] e Alcock et al. [30] mostram um aumento no valor de  $Q$  de 3,04 eV, para o  $\text{UO}_2$  nominalmente estequiométrico, passando para 4,55 eV, na composição  $\text{UO}_{2,1}$ , e então decresce para 3,51 no  $\text{UO}_{2,15}$  (Tabela 2.1). A partir destes resultados, deveria apresentar, portanto, ignorando outros fatores, que quando é observada uma alta energia de ativação para um  $\text{UO}_2$  supostamente hiperestequiométrico, na realidade o material poderia ter sido estequiométrico. Portanto, os altos valores obtidos por Lindner e Schmitz poderia sugerir que o óxido usado, mesmo se inicialmente não estequiométrico, teria então se tornado estequiométrico durante o recozimento a alta temperatura. Portanto, é muito provável que os óxidos tendem à estequiometria em mais altas temperaturas. A característica significativa nos trabalhos de Hawkins e Alcock, entretanto, é o forte aumento da difusão do urânio com o aumento do íon de oxigênio intersticial no  $\text{UO}_{2+x}$ , em conformidade com o conhecimento da teoria de defeitos existente.

Matzke [32-33] mostrou que os coeficientes de difusão catiônica são difíceis de medir e, portanto, os erros experimentais são grandes e resultados não representativos podem ser facilmente obtidos. O autor declarou que são várias as razões para o fato de que a maioria dos dados do coeficiente de difusão apresentados na literatura seja muito elevada e dispersa. Além dos razões já citadas – como a não estequiometria do  $\text{UO}_2$  tido como estequiométrico, as impurezas e as diferenças devido às diferentes técnicas experimentais, Matzke cita ainda as altas taxas de evaporação, a qualidade do filme traçador e os efeitos de superfície tais como reações com o cadinho e mobilidade do filme traçador frente a um gradiente de temperatura. Portanto, a relação de Arrhenius sugerida por Matzke [33] para a difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  é:

$$D_{\text{UO}_2}^{\text{U}} = 0,65 \exp(-5,6\text{eV} / kT) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

O diagrama de Arrhenius dos dados da literatura da difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  nominalmente estequiométrico é apresentado na Figura 2.13.

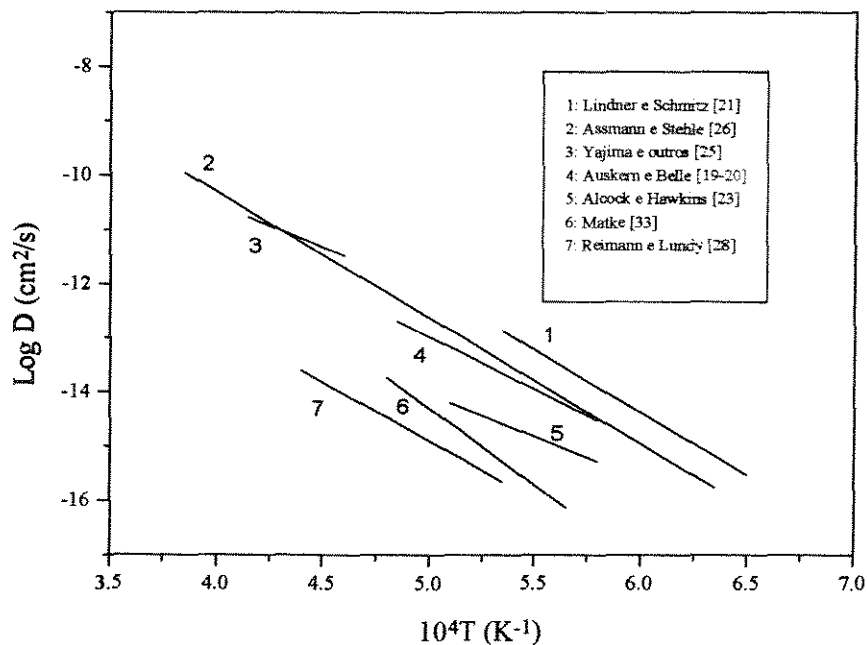


Figura 2.13 - Diagrama de Arrhenius dos dados da literatura da difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  nominalmente estequiométrico.

## 2.4.2 Difusividade Gasosa no $\text{UO}_2$

A importância da compreensão do comportamento do gás de fissão no  $\text{UO}_2$  é reconhecida já há muito tempo. Nas últimas três décadas, levando-se em conta os problemas potenciais de re-estruturação do combustível e produção de gás durante a operação do reator, foram estudados vários aspectos da liberação de gás de fissão. Neste contexto estão incluídos os tópicos da difusão de átomos de gases, nucleação de bolhas de gás, decomposição de bolha induzida pela irradiação, deslocamento de bolha de gás, acúmulo de gás nos contornos de grão e liberação final de gás ao longo destes contornos até a superfície [34-40].

De particular importância para o presente trabalho de estudo de difusão do urânio no óxido de urânio é a interdependência ou mesmo a correlação que pode existir entre a difusividade gasosa e a autodifusão catiônica no  $\text{UO}_2$ . O deslocamento de uma bolha no  $\text{UO}_2$  requer a transferência de átomos da superfície interna da bolha para a superfície do contorno de grão. Portanto, a difusão dos átomos de urânio da superfície interna da bolha é função da mobilidade imposta por meio do mecanismo de lacunas de urânio, só que em direção oposta, de maneira semelhante ao que ocorre com a autodifusão catiônica no  $\text{UO}_2$ . Nesta condição, quando uma lacuna difunde através do volume do sólido em direção a superfície da bolha, a lacuna atingirá esta superfície, causando um deslocamento líquido da bolha. Nos processos difusionais o processo é controlado pela difusão da espécie atômica que difunde mais lentamente. No caso do  $\text{UO}_2$ , o íon U é o mais lento e, portanto, o que irá controlar a taxa de migração da bolha gasosa neste combustível.

A seguir, será feita a abordagem da difusão de gases em combustíveis nucleares. As análises dos resultados da literatura da difusividade gasosa serão revistos e correlacionados com os resultados experimentais da difusão catiônica realizados item Discussão deste trabalho de tese.

### 2.4.2.1 Modelo da difusividade gasosa em sólidos

O modelo de difusão gasosa em sólidos de Evans et al [41-46] é baseado na migração de bolhas que ocorre no gradiente de lacuna, induzida entre o contorno de grão e a concentração de bolhas pressurizadas dentro de um grão durante o recozimento. Em um gradiente de concentração de lacuna, entretanto, embora a emissão de lacunas ainda tenha um componente randômico, fica claro que um excesso de deslocamento de lacunas em uma determinada direção moverá o centro de gravidade das bolhas em concordância com este fluxo aumentado de lacunas. Isto impõe então um movimento das bolhas em direção à fonte de lacunas, ou seja no sentido do aumento do gradiente de lacunas. Conforme Evans et al [41,42], é facilmente previsível que o deslocamento das etapas de cada salto aleatório, agora direcionado pela influência do gradiente de concentração de lacunas, tem conseqüências fundamentais. A distância percorrida será excedida da distância média da raiz quadrada do caminho randômico por um fator  $\sqrt{n}$ , onde  $n$  é o número total de etapas de saltos. Isto pode levar a um aumento na mobilidade atômica de até várias ordens de grandeza.

O modelo considera um grão esférico, de raio  $r = R_g$ , contendo uma distribuição uniforme de bolhas pressurizadas de gases de fissão [44,45]. O efeito do recozimento irá propiciar uma migração de lacunas térmicas, de concentração  $C_v$ , a partir da superfície do contorno de grão em direção a população de bolhas no seu interior com déficit de lacunas. Se imaginarmos que a esfera é feita de um número discreto de camadas, então as lacunas alimentam as bolhas, e gradativamente as bolhas em cada camada ficarão em equilíbrio térmico [45], segundo  $P = 2\gamma/r_b$ , onde  $\gamma$  é a energia superficial e  $r_b$  é o raio da bolha. Em adição, ocorrerá o aumento do tamanho das bolhas através de eventos de migração e coalescência aumentando o raio médio da bolha, o que resultará em um inchamento local com bolhas em equilíbrio, definido por  $\Delta S$ . Uma figura esquemática representando esta idealização é mostrada na Figura 2.14, onde o raio  $R_i$  define a posição da interface em função do tempo entre as bolhas que sofreram crescimento e alcançaram o equilíbrio e aquelas que permaneceram no interior do grão. Uma conseqüência clara deste quadro é que sempre existirá um gradiente de lacuna entre a fonte de lacuna no contorno de grão em  $R_g$  e o sumidouro de lacuna em  $R_i$ . Este gradiente é a chave do processo de liberação de gás; sendo assim essas bolhas têm que se alojar na região do gradiente tão logo elas alcançam o

equilíbrio. O trabalho teórico de Nichols [47], e mais recentemente Chkuaseli [48], mostraram que tais bolhas terão uma velocidade relativa ao contorno de grão de  $-2D_m dC_v/d_r$ , onde  $D_m$  é a difusividade da lacuna e  $(dC_v/d_r)$  é o gradiente de lacuna.

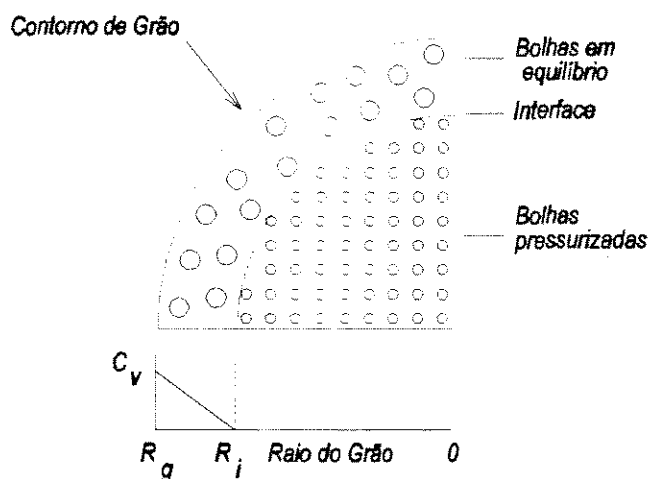


Figura 2.14 – Esquema da seção transversal de um quadrante de grão após o início do recozimento mostrando a população de bolhas crescidas e em equilíbrio, adjacente ao contorno de grão. Na parte inferior da figura é representado o gradiente de lacuna resultante [45].

#### 2.4.2.2 Aplicações do modelo ao $UO_2$

Kashibe et al [49] apresentaram evidência convincente de que o fenômeno de espessamento de bolhas inicia perto do contorno de grãos no  $UO_2$  irradiado, e cujos efeitos podem ser observados na transformação microestrutural de amostras recozidas em temperaturas elevadas. O fenômeno amolda-se claramente ao modelo de Evans et al [44] quando aplicado ao  $UO_2$ . Isto pode ser visto na reprodução da micrografia eletrônica de varredura mostrada nas Figuras 2.15a e b da referência [49], referente a um combustível irradiado com a queima de 23 Gwd/t após recozimento a 1800 °C, durante 5 horas. As duas características principais, ou seja a região de bolhas pequenas no interior do grão, e a outra região onde se observa a zona de bolhas maiores em equilíbrio, esta última com largura

aproximada entre 2-3  $\mu\text{m}$  em uma amostra com tamanho de grão médio de 10  $\mu\text{m}$ , podem ser observadas no destaque feito nesta micrografia.

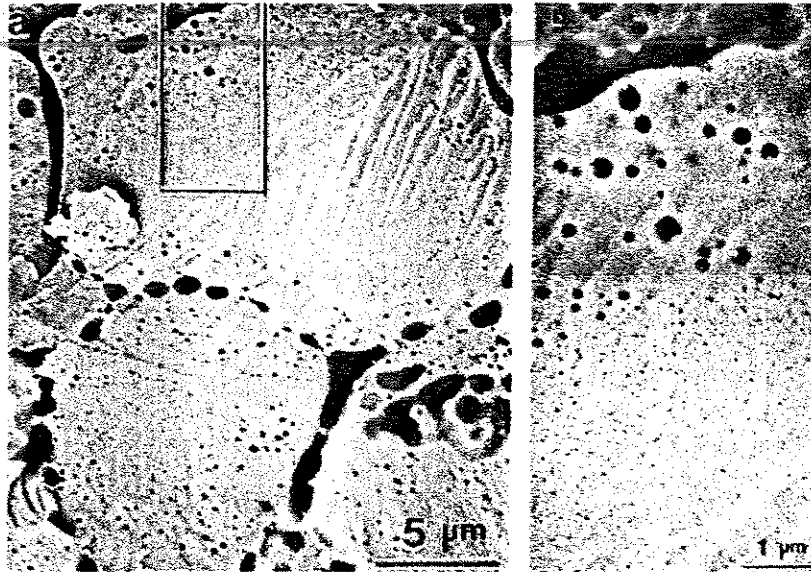


Fig. 2.15 – a) Micrografia SEM do combustível com queima de 23 GWd/t depois de recozimento a 1800°C por 5 horas; b) Detalhe da micrografia a), destacando uma região de bolhas menores do interior do grão [49].

Interesse adicional neste trabalho de Kashibe é apresentar a comprovação do modelo de Evans, mostrando a simulação quantitativa da largura da zona de bolhas em equilíbrio, através de dados experimentais de coeficiente de difusão de gás no  $\text{UO}_2$ . Em trabalhos anteriores, Evans et al [43,44] simularam o modelo por intermédio da expressão  $D_v = 0,3 \times \exp(-4,5\text{eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$  baseadas nos resultados de medida de difusão de bolhas de Gulden [50]. Usando-se esta expressão de  $D_v$ , não se consegue através do modelo um ajuste com os dados experimentais de Kashibe. Evans conseguiu um ajuste através da difusividade medida por Gulden, porém calculou-se uma zona de bolhas com espessura um pouco maior do que 3  $\mu\text{m}$ , tomando-se um tempo de recozimento de 1 hora, ao invés do tempo experimental efetivo de Kashibe [49] de 5 horas e, mesmo assim, utilizando-se de valores de

queima do combustível baseados nos dados de Evans et al ao invés dos próprios valores experimentais de Kashibe.

Conforme Evans et al [44], esta comparação, em uma primeira aproximação se justifica, tendo-se em vista que variações paramétricas, dentro de um certo limite, provavelmente podem ser toleradas desde que se alcance uma boa aproximação entre o experimento e o modelo.

Entretanto, neste trabalho de tese procurou-se fazer um novo exercício com os resultados de Kashibe [48], só que para isto empregou-se a difusividade medida por Une e Kashibe [51,52] em seus trabalhos de determinação da difusão de gases de fissão. Neste exercício, utilizando-se resultados feitos nas mesmas condições experimentais do exercício acima, foi determinada através da utilização do modelo uma espessura para a zona de bolhas de cerca de 1  $\mu\text{m}$ , para um recozimento feito a 1800° C, utilizando o tempo efetivo de 5h de recozimento, e empregando o valor experimental de inchamento dos resultados de exames de pós-irradiação dos experimentos de Kashibe.

Os resultados mostrados acima demonstram a melhor representatividade da difusividade gasosa na aplicação do modelo de Evans et al quando se empregam os dados dos baixos coeficientes de difusão medidos por Kashibe e Une do que em relação àqueles valores bem mais elevados de Gulden.

#### 2.4.2.3 Dados da Literatura de Difusividade de Gás de Fissão

Os trabalhos de revisões de Lawrence [53], Turnball et al. [54,55] e de Hirai [56] apresentam uma quantidade enorme de dados de coeficiente de difusão de gases no  $\text{UO}_2$ .

O diagrama de Arrhenius da Figura 2.16 apresenta somente alguns dos resultados dos coeficientes de difusão de gases de fissão no  $\text{UO}_2$ , os quais são necessários às comparações feitas no presente estudo e que permitem ilustrar a abrangência de praticamente toda a faixa de medidas de difusividade gasosa já realizadas nos trabalhos encontrados na literatura.



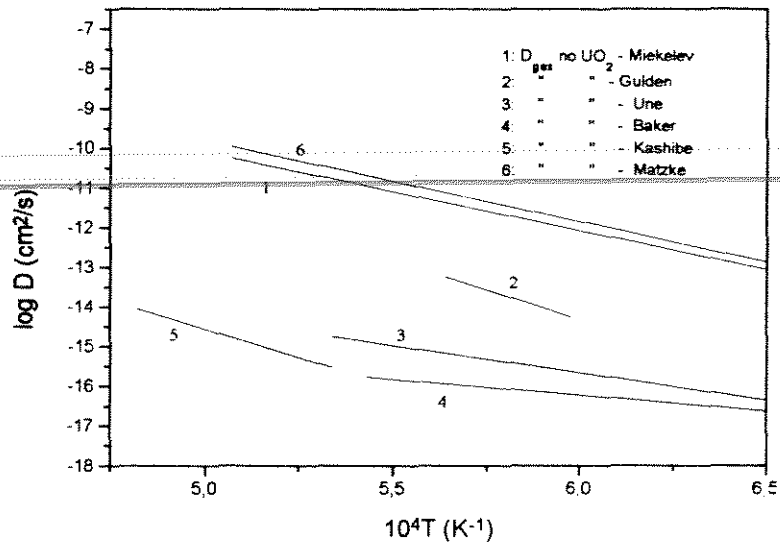


Figura 2.16 – Diagrama de Arrhenius de difusão de Gases no  $\text{UO}_2$ .

Estão incluídos no diagrama acima, os coeficientes de difusão gasosa de Gulden [50], e Kashibe [49], os quais foram analisados à luz do modelo de Evans [45], conforme mostrado no item anterior 2.4.2.2. Pode-se verificar que as medidas dos coeficientes de difusão de gases de fissão Kashibe [49], Hirai [56] e Baker [57] são muitas ordens de grandeza menores dos que os resultados de Matzke [33], Miekelev [58], e menos acentuadamente, mas mesmo assim bem menores do que os resultados de Gulden [48].

A comparação e análise desses resultados com os resultados experimentais de determinação do coeficiente de autodifusão do urânio no  $\text{UO}_2$  determinado neste trabalho de tese será feita no item Discussão.

#### 2.4.3 Modelo de Lidiard para os Defeitos Pontuais da Estrutura do $\text{UO}_2$

A análise da natureza e o significado dos defeitos é de extrema importância para correlacionar as propriedades físicas dos sólidos cristalinos. Portanto, o modo como a variação da estequiometria influencia na formação da estrutura de defeitos dos óxidos é de importância fundamental para o estudo da difusão dessa classe de material.

O modelo de defeitos pontuais da estrutura do  $\text{UO}_2$ , mostrado nas Tabelas 2.3 e 2.4, conhecido como modelo de Lidiard [31], explica muitas das características de difusão observadas em óxidos com estrutura do tipo da fluorita.

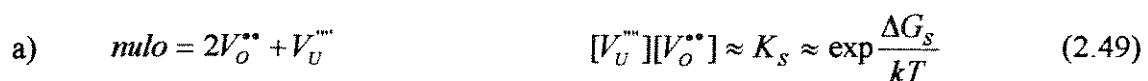
O modelo propõe a existência dos seguintes defeitos: lacunas e intersticiais de oxigênio e lacunas e intersticiais de urânio. O predomínio de um determinado tipo desses defeitos é função do potencial de oxigênio ou da relação O/M. Para uma determinada estrutura de defeitos é assumido que os defeitos de Frenkel de oxigênio e de cátions e os defeitos de Schottky são mantidos em equilíbrio. O modelo prevê que as concentrações de oxigênio intersticial e as lacunas de urânio aumentam com  $x$  e  $x^2$  e que as lacunas de oxigênio e intersticiais de urânio diminuem com  $x^{-1}$  e  $x^{-2}$ , respectivamente. A dependência do valor de  $x$  do coeficiente de difusão do urânio é muito maior do que do coeficiente de difusão do oxigênio. Os átomos de urânio difundem muito mais lentamente do que os átomos de oxigênio nos óxidos do tipo da fluorita [33].

Tendo em vista a importância tecnológica dos óxidos de combustíveis nucleares e as dificuldades que freqüentemente existem na obtenção e interpretação dos resultados experimentais de sinterização, crescimento de grãos, re-estruturação do combustível no reator, etc., estudos teóricos confiáveis de parâmetros de defeitos podem ser de ajuda decisiva. Os cálculos teóricos de defeitos no  $\text{UO}_2$  realizados por Jackson et al [59], Jackson e Catlow [60] e Hubbard [61] têm contribuído para uma melhor compreensão dos modelos, porém há uma grande discrepância entre os resultados teóricos e experimentais. A Tabela 2.5 apresenta as energias de formação e de migração calculadas e experimentais de diferentes defeitos no  $\text{UO}_{2\pm x}$ .

Os defeitos no  $\text{UO}_{2\pm x}$ , portanto lacunas e intersticiais tanto catiônicas como aniônicas são determinados pela temperatura,  $T$ , teor de oxigênio e de impurezas.

A despeito de sua simplicidade, o modelo descreve os resultados experimentais satisfatoriamente.

As reações de defeitos propostas por Lidiard e as respectivas constantes de equilíbrio são mostradas a seguir:



$$\text{b) } O_o = O_i'' + V_o'' \quad [V_o''] [O_i''] \approx K_{FO} \approx \exp \frac{\Delta G_{FO}}{kT} \quad (2.50)$$

$$\text{c) } U_u = U_i'''' + V_u'''' \quad [V_u'''] [U_i'''] \approx K_{FU} \approx \exp \frac{\Delta G_{FU}}{kT} \quad (2.51)$$

$$\text{d) } O_2(g) = 2O_o + V_u'''' + 4h^* \quad K_{O_2} \approx P_{O_2}^{1/4} \exp \frac{-\Delta H_{O_2}}{4kT} \quad (2.52)$$

A previsão de concentrações de defeitos e de energias de ativação estão apresentadas nas Tabelas 2.3 e 2.4, respectivamente.

A representação dos defeitos pontuais segue a notação de Kröger and Vink [5] apresentada no Item 2.2.2.

Os dados experimentais na Tabela 2.5 são encontrados nas referências [62-64], e os valores calculados são encontrados nas referências [59-61].

As concentrações de defeitos catiônicos previstas pelo modelo de Lidiard a 1600° C em função da relação O/U estão mostrada na Figura 2.17.

Para os cálculos foram usadas as energias de formação  $\Delta G_{FO} = 3.5 \text{ eV}$ ,  $\Delta G_S = 6.5 \text{ eV}$ , e  $\Delta G_{FU} = 9.5 \text{ eV}$ .

Tabela 2.3 - Modelo de Lidiard [ 31] para os defeitos pontuais da estrutura do  $UO_2$ .

$UO_2$ (Estequiométrico)	$[O_i] = 2[V_o] = \sqrt{2} \exp[-\Delta G_{FO}/2KT]$ $[V_u] = 2 \exp[-(\Delta G_s - \Delta G_{FO})/KT]$ $[U_i] = 1/2 \exp[-(\Delta G_{FU} + \Delta G_{FO} - \Delta G_s)/KT]$
$UO_{2-x}$ (Hiperestequiométrico)	$[O_i] = x$ $[V_o] = 1/x \exp[-\Delta G_{FO}/KT]$ $[V_u] = x^2 \exp[-(\Delta G_s - 2\Delta G_{FO})/KT]$ $[U_i] = 1/x^2 \exp[-(\Delta G_{FU} + 2\Delta G_{FO} - \Delta G_s)/KT]$
$UO_{2-x}$ (Hipoestequiométrico)	$[V_o] = x/2$ $[O_i] = x \exp[-\Delta G_{FO}/KT]$ $[V_u] = 4/x^2 \exp[-\Delta G_s/KT]$ $[U_i] = x^2/4 \exp[-(\Delta G_{FU} - \Delta G_s)/KT]$

Tab. 2.4 – Previsão de energias de Arrhenius

	Oxigênio	Metal
$UO_{2+x}$	$\Delta H_{O_i}^m$	$\Delta G_s - 2\Delta G_{FO} + \Delta H_{V_u}^m$
$UO_2$	$1/2 \Delta G_{FO} + \Delta H_{V_o}^m$	$\Delta G_s - \Delta G_{FO} + \Delta H_{V_u}^m$
$UO_{2-x}$	$\Delta H_{V_o}^m$	$\Delta G_s + \Delta H_{V_u}^m$ ( $x \leq 0,02$ ) $\Delta G_{FU} - \Delta G_s + \Delta H_{U_i}^m$ ( $x \geq 0,02$ )

Tabela 2.5 – Energias de diferentes defeitos no  $UO_{2+x}$  (em eV/átomo)

		Experimental <sup>a</sup> [62-64]	Calculado[59-61]
<u>Energias de Formação:</u>			
Par Frenkel de oxigênio	$\Delta G_{FO}$	3,0 a 4,0	4,76
Par Frenkel de urânio	$\Delta G_{FU}$	9,5	19,4
Trio Schottky	$\Delta G_S$	6 a 7	7,3
<u>Energias de Migração</u>			
Lacuna de oxigênio	$\Delta H_{V_o}^m$	0,5 a 0,6	0,53
Intersticial de oxigênio	$\Delta H_{O_i}^m$	0,8 a 1,0	0,64
Lacuna de urânio	$\Delta H_{V_U}^m$	~ 2,4	6,0
Intersticial de urânio	$\Delta H_{U_i}^m$	-	8,76
<u>Entalpias de Ativação de Arrhenius</u>			
Urânio:	$UO_{2+x}$	~ 2,6	7,8
	$UO_2$	~ 5,6	12,5
	$UO_{2-x}$	~ 7,8 ( $x \leq 0,02$ )	13,5
		~ 5 ( $x \geq 0,02$ )	16,8

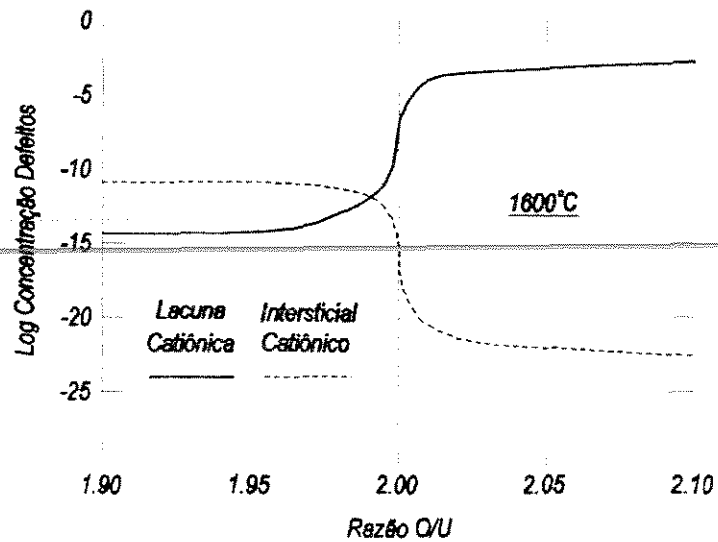


Figura 2.17 – Concentrações de defeitos cationicos no  $\text{UO}_2$  a  $1600^\circ\text{C}$  em função do desvio da estequiometria.

O modelo acima permite, portanto, prever a difusão do urânio no  $\text{UO}_{2\pm x}$ , conforme mostrado a seguir.

Na região hiperestequiométrica ( $\text{UO}_{2+x}$ ), uma vez que a concentração de defeitos de urânio está associada através da equação de Schottky à concentração de defeitos de oxigênio, e também devido a predominância de lacunas em relação aos intersticiais na sub-rede cationica, a difusão é dada por:

$$D_{U,v} = D_o \exp \frac{-(\Delta G_s - 2\Delta G_{FO} + \Delta H_{V_U}^m)}{kT} \quad (2.53)$$

e para o  $\text{UO}_{2-x}$ :

$$D_{U,v} = D_o \exp \frac{-\Delta G_s + \Delta H_{V_U}^m}{kT} \quad (2.54)$$

Na composição próxima da estequiométrica, onde os defeitos de oxigênio são gerados a partir do equilíbrio térmico, temos:

$$D_{U,v} = D_O \exp \frac{-(\Delta G_S - \Delta G_{FO} + \Delta H_{V_U}^m)}{kT} \quad (2.55)$$

Basicamente, o modelo mostra um grande aumento na concentração de lacunas catiônicas no  $UO_{2+x}$ , e um decréscimo no  $UO_{2-x}$ .

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Foram empregados neste trabalho  $\text{UO}_2$  policristalino e monocristalino. O  $\text{UO}_2$  policristalino é amplamente utilizado como combustível nuclear em reatores de potência na forma de pastilhas cilíndricas.

##### 3.1.1 Pastilha Policristalina de $\text{UO}_2$

As pastilhas combustíveis de  $\text{UO}_2$ , foram fabricadas no laboratório de desenvolvimento de combustível nuclear do CDTN. A fabricação deste combustível, a partir de microesferas de  $\text{UO}_2$ , consiste de dois estágios de processamento:

- a) Obtenção de microesferas de  $\text{UO}_2$  pelo método sol-gel [65-68].
- b) Fabricação de pastilhas de  $\text{UO}_2$  a partir das microesferas de  $\text{UO}_2$ , através das etapas de prensagem e sinterização.

Como as características das pastilhas de  $\text{UO}_2$  são dependentes das propriedades das microesferas, durante a fabricação das mesmas são realizadas caracterizações tanto do produto intermediário (microesferas) quanto do produto final (pastilhas de  $\text{UO}_2$ ).



### 3.1.1.1 Obtenção de microesferas de $\text{UO}_2$

A Figura 3.1 mostra o fluxograma de obtenção de microesferas de  $\text{UO}_2$ , empregando-se o processo de precipitação sol-gel.

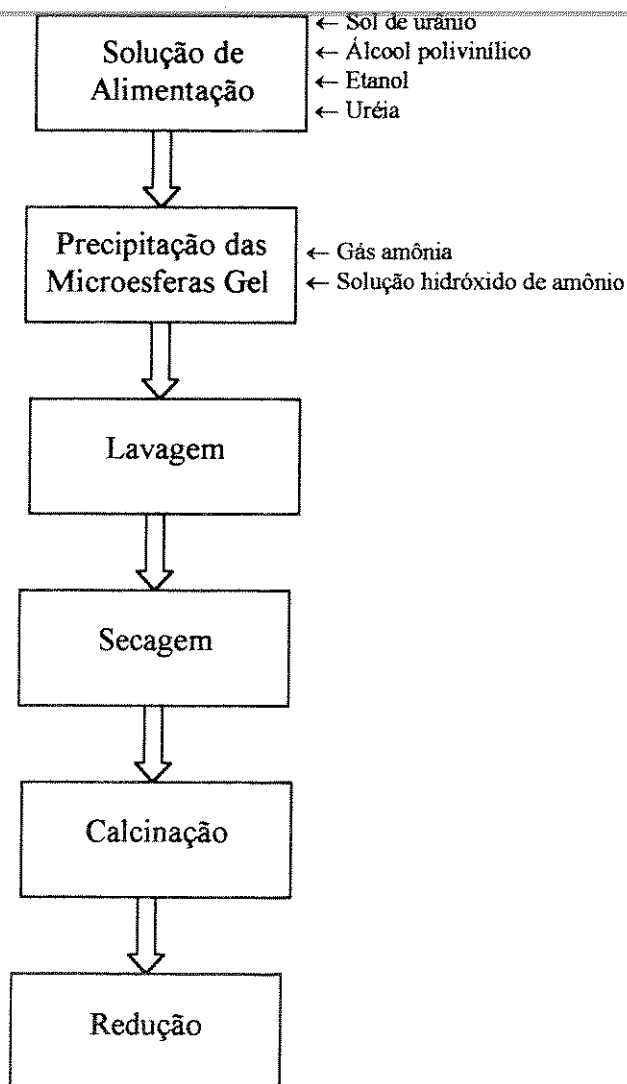


Figura 3.1 – Fluxograma do processo de obtenção de microesferas de  $\text{UO}_2$  através do método de precipitação Sol-Gel

As microesferas de  $\text{UO}_2$  foram obtidas através do método de gelatinização externa, que é um método químico via úmida que promove a transformação de um sol em um gel [65-68]. O processo consiste na preparação de uma dispersão contendo urânio, ureia, álcool polivinílico e etanol, a qual é transformada em gotas que são endurecidas por uma reação de precipitação, com o auxílio de amônia gás e solução amoniacal. A composição e procedimento de preparação da dispersão, também denominada de solução de alimentação estão descritos na referência [69]. A seguir, estas gotas, denominadas de microesferas gel, são lavadas com álcool etílico, para inibir a colagem das microesferas umas às outras.

Depois as microesferas gel foram secadas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2h, ao ar ambiente. Estas microesferas são, então, calcinadas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 24 horas, ao ar, para eliminação de produtos de decomposição. Depois, as microesferas são reduzidas em atmosfera de gás hidrogênio na temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 4h, em cuja etapa elas são reduzidas de  $\text{U}_3\text{O}_8$  a  $\text{UO}_2$ .

As microesferas de  $\text{UO}_2$ , obtidas conforme descrito acima, têm as seguintes características físicas:

- Densidade:  $(4,5 \pm 0,5)\text{ g/cm}^3$ ,
- Superfície específica:  $(5 \pm 2)\text{ m}^2/\text{g}$ ,
- Resistência à fratura:  $< 1\text{ N/microesfera}$ .
- Diâmetro médio:  $(300 \pm 20)\text{ }\mu\text{m}$ .

O método de obtenção de microesferas de materiais nucleares, mostrado acima, é uma rotina utilizada no CDTN há mais de uma década [68-69]. Esta rotina foi elaborada em nosso laboratório, após a realização do programa de desenvolvimento de obtenção de microesferas de óxidos mistos co-precipitados de  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ . O método foi desenvolvido com o objetivo de se obter pastilhas de materiais nucleares com a densidade típica de 95 por cento da densidade teórica (DT), que é a especificação da densidade do combustível para utilização em reatores do tipo PWR. Durante o desenvolvimento do combustível  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ , microesferas com boas propriedades de prensabilidade só foram alcançadas após a adição de fuligem à solução de alimentação.

Para desenvolver microesferas de  $\text{UO}_2$  com a finalidade de se obter pastilhas com alta densidade para o estudo de difusão ( $> 99\%$  DT), foi necessário estudar a obtenção de microesferas de  $\text{UO}_2$  também de boa prensabilidade e de mais alta reatividade durante a sinterização em relação àquelas de  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ . Este estudo foi feito conforme mostrado nos trabalhos de Ferraz et al. [70,71]. Após investigações paramétricas, verificou-se que, sob as mesmas condições de fabricação do combustível de  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ , obteve-se pastilhas sinterizadas de  $\text{UO}_2$  com densidade de cerca de  $10,63 \text{ g/cm}^3$ , ou seja cerca de  $97\%$  DT, ainda insuficiente para os estudos de difusão.

Dando continuidade às investigações, foi verificado que não era necessário adicionar fuligem para se alcançar microesferas de  $\text{UO}_2$  com boa prensabilidade. As microesferas de  $\text{UO}_2$ , sem a adição de fuligem e diferentemente das microesferas de  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ , têm uma resistência à fratura muito baixa ( $< 1 \text{ N/microesfera}$ ) e, portanto, elevada prensabilidade. Aliada a esta característica e, provavelmente devido a ausência do C e S residual, que não são totalmente eliminados na calcinação para o caso de microesferas precipitadas com fuligem, as pastilhas sinterizadas fabricadas com microesferas de  $\text{UO}_2$  sem fuligem alcançaram densidades próximas da teórica. Provavelmente, no caso das microesferas de  $\text{UO}_2$ , as impurezas de C e S atuam como inibidoras durante a etapa final de densificação na sinterização.

### 3.1.1.2 Fabricação de pastilha policristalina de $\text{UO}_2$

Como descrito anteriormente, a fabricação de pastilhas de  $\text{UO}_2$  [72,73] consiste das etapas de prensagem e de sinterização.

#### **Prensagem**

A prensagem das microesferas de  $\text{UO}_2$  é realizada em uma prensa hidráulica, capaz de aplicar pressões de até 10 toneladas força, com matriz flutuante para simular a dupla ação. A prensa possui 2 punções (inferior e superior) e uma matriz. A matriz possui um orifício cilíndrico com diâmetro de 1,1 cm.

A prensagem é feita sem qualquer tipo de aglomerante, sendo que somente uma fina camada de óleo tipo Aral-Degussa 40 é aplicada automaticamente no orifício da matriz. As microesferas de  $UO_2$  são colocadas, manualmente, dentro do orifício da matriz, e a seguir prensadas, obtendo-se então uma pastilha cilíndrica, denominada de pastilha verde, com diâmetro definido pelo diâmetro do orifício da matriz.

As prensagens foram realizadas sob uma pressão de  $40 \text{ kN/cm}^2$ . Para evitar a laminação do material prensado, a pastilha é extraída da matriz sob uma pressão de cerca de  $1,0 \text{ kN/cm}^2$ . Em cada prensagem emprega-se cerca de 7 gramas de microesferas de  $UO_2$ , obtendo-se com isto pastilha com altura típica de cerca de 1 cm.

As pastilhas verde de  $UO_2$  obtidas têm densidades de  $6,0 \text{ g/cm}^3$ , medidas geometricamente, o que corresponde a 55% do valor da densidade teórica (DT) do  $UO_2$ . As pastilhas verde possuem excelente acabamento externo, ou seja livre, de qualquer trinca ou quebras de bordas e têm grande resistência mecânica.

### **Sinterização de Pastilhas de $UO_2$**

A sinterização das pastilhas verde, obtidas através da prensagem de microesferas de  $UO_2$ , é realizada em um forno de sinterização tubular de alto desempenho em elevadas temperaturas. A sinterização é realizada a  $1700^\circ \text{ C}$ , durante 2 horas, sob atmosfera de hidrogênio, a uma taxa de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ \text{ C/min}$ . Para realização deste processamento, as pastilhas são carregadas dentro do forno em botes de molibdênio.

O forno possui um tubo de alumina recristalizada de alta pureza, sobre o qual é enrolada uma resistência de molibdênio, constituindo o elemento aquecedor do equipamento.

O forno possui também duas linhas independentes de gás hidrogênio. Uma linha de gás, que passa através da parte interna do tubo de alumina, é utilizada para o processo de sinterização das pastilhas combustíveis, e a outra linha de gás, que circula no interior da estrutura do forno através do refratário e a parte externa do tubo, serve para a proteção da resistência de molibdênio contra a oxidação.

É importante destacar um outro papel exercido pela linha de gás de hidrogênio para a proteção da resistência de molibdênio. O tubo de alumina do forno é impermeável em baixas

temperaturas. Porém, nas altas temperaturas; exigidas pelo processo de sinterização dos óxidos nucleares, o tubo de alumina perde parcialmente a sua permeabilidade, podendo haver difusão de gases – mesmo que em quantidade extremamente pequena – da parte externa para a parte interna (ou vice-versa) deste tubo, através da sua parede.

Os fornos ~~construídos com resistência de platina~~, amplamente utilizados em experimentos de sinterização, não têm a linha de gás de proteção da resistência, porque a platina é estável na presença da atmosfera oxidante do ar ambiente, mesmo em altas temperaturas. Portanto, fornos deste tipo quando operados em alta temperatura pode contaminar a atmosfera interna de sinterização, devido a difusão de oxigênio do ar para o interior do tubo do forno.

A utilização do forno de resistência de molibdênio não tem esta desvantagem. Como a sinterização de  $UO_2$  é feita sob atmosfera de hidrogênio, e a proteção da resistência também é realizada com gás hidrogênio, não existe contaminação quando o tubo perde parcialmente a sua permeabilidade.

Como visto no Capítulo 2, a difusividade catiônica no  $UO_2$  é fortemente afetada mesmo com pequenas variações no potencial de oxigênio da atmosfera de hidrogênio, nas condições próximas a da estequiométrica. Portanto, o forno de sinterização com resistência de molibdênio empregado na realização dos experimentos deste trabalho de tese exerceu um papel fundamental na manutenção da pureza do gás durante o processo de sinterização. A fotografia deste forno é mostrado na Figura 3.2.

As características dos policristais fabricados são descritos no Item 3.2.

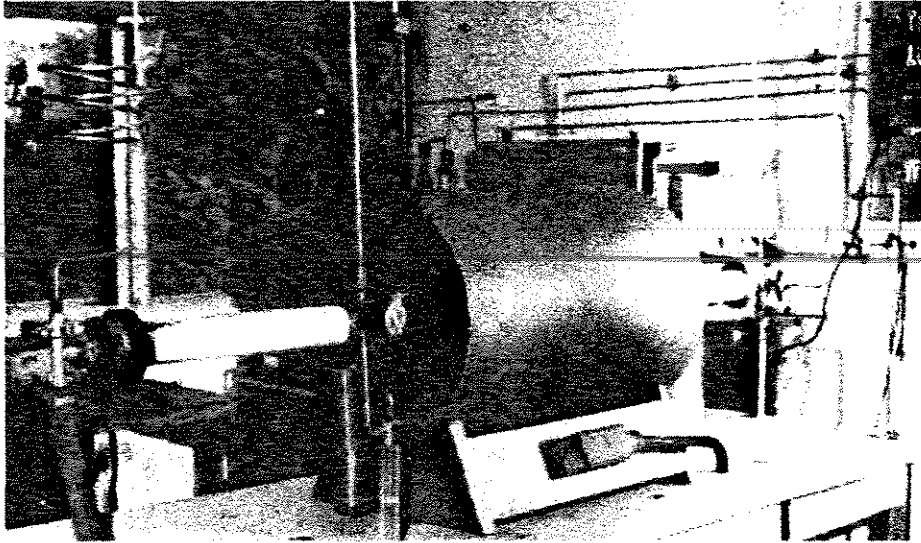


Figura 3.2 - Forno elétrico com resistência de Mo utilizado para a sinterização de pastilhas de  $UO_2$ .

### 3.1.2 Monocristal de $UO_2$

O monocristal de  $UO_2$ , crescido por fusão, foi fornecido pelo IPN Groupe de Radiochimie, Universite de Paris-Sud (Orsay-France). A Figura 3.3 mostra a fotografia de uma parte deste monocristal de  $UO_2$ . As amostras para estudos de difusão foram cortadas desta peça monocristalina, seccionando-se placas com espessuras de cerca de 1,5 mm, com uma máquina de corte ISOMET com disco adiamantado. Estas placas por sua vez foram cortadas em pequenas amostras com cerca de 1,5x5,0x5,0 mm.

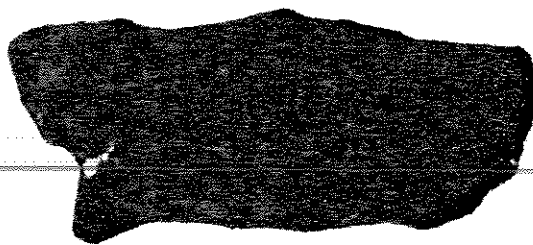


Figura 3.3 - Fotografia do monocristal de UO<sub>2</sub>.

### 3.2 Caracterização do UO<sub>2</sub> Monocristalino e Policristalino

O monocristal de UO<sub>2</sub> foi caracterizado quanto a análise química de determinação de impurezas. Análise microscópica de seções polidas mostrou que o material é 100 % denso, isento de defeitos, fissuras, etc. As amostras sinterizadas policristalinas de UO<sub>2</sub>, além de serem caracterizadas quanto à determinação de impurezas químicas [74], foram também caracterizadas quanto a densidade, tamanho de grãos e distribuição de tamanhos de poros [75-77]. As análises realizadas são descritas a seguir.

#### 3.2.1 Análise Química

Os resultados das análises químicas das impurezas presentes no UO<sub>2</sub> monocristalino e policristalino são dados nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente. Os métodos e respectivos equipamentos empregados na determinação destas impurezas foram os seguintes:

- . Fluorescência de raios X: Espectrômetro de raios X Rigaku, modelo 3064-M, acoplado a um microcomputador para o processamento de dados.
- . Espectrometria de Absorção Atômica: Espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 5000, fonte de radiofrequência Perkin-Elmer, lâmpadas de catodo oco.

. Espectrofotometria UV-VIS: Espectrofotômetro UV-VIS Varian, série 634-S.

. Combustão direta: O método baseia-se na combustão direta da amostra a 1800 °C, em forno de indução.

. Evolografia: Analisador evológrafo VH-9, da Leybold-Hereaus.

Tabela 3.1 – Análise química de elementos de impurezas no UO<sub>2</sub> monocristalino (ppm).

ELEMENTO TÉCNICA	ELEMENTO												
	Ni	Fe	Si	Al	Mg	Cr	Co	Mo	N <sub>2</sub>	C	S	H <sub>2</sub>	
Fluorescência de Raios X		60		80	-	-	-	-	-	-	-	-	
Espectrometria Ab. Atômica	7	-	-	-	6	12	<3	<30	-	-	-	-	
Espectrofotometria UV-VIS	-	-	40	-	-	-	-	-	<10	-	-	-	
Combustão Direta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	<20	-	
Evolografia	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<5	

Tabela 3.2 - Análise química de elementos de impurezas na pastilha sinterizada policristalina de UO<sub>2</sub> (ppm).

ELEMENTO TÉCNICA	ELEMENTO												
	Ni	Fe	Si	Al	Mg	Cr	Co	Mo	N <sub>2</sub>	C	S	H <sub>2</sub>	
Fluorescência de Raios X	-	70	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	
Espectrometria Atômica	12	-	-	-	14	43	<3	<30	-	-	-	-	
Espectrofotometria UV-VIS	-	-	31	-	-	-	-	-	<10	-	-	-	
Combustão Direta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	205	<20	<5	



### 3.2.2 Medida da Densidade

A densidade das pastilhas sinterizadas policristalinas de  $UO_2$  foi determinada através do método de imersão e penetração em xilol (MPI) [75]. O princípio deste método consiste em determinar a densidade, a partir da massa da pastilha, medida através de balança analítica, e da medição da força empuxo que a pastilha sofre quando imersa em xilol (princípio de Arquimedes), a qual permite a obtenção do seu volume, desde que se conheça o valor da densidade do xilol na temperatura em que é feita a medida do empuxo. Este método independe da forma geométrica da amostra para a medida da densidade. O emprego do xilol, pela eficiência da impregnação, resulta em boa precisão da medida, sendo que as medidas realizadas em laboratório revelou um desvio padrão de 0,1% para a medida da densidade. As medidas realizadas mostraram que as pastilhas fabricadas conforme o processamento descrito acima, têm densidades sinterizada de aproximadamente 99,3 % DT.

### 3.2.3 Tamanhos de Grãos e Distribuição de Tamanhos de Poros

Foram medidos o tamanho médio de grãos e a distribuição de tamanho dos poros residuais de pastilhas sinterizadas de  $UO_2$  [76-77]. A realização destas medidas foram feitas em pastilhas preparadas ceramograficamente. Estas preparações foram feitas através das técnicas usuais de corte, embutimento a frio, lixamento e polimento. Deve-se evitar o embutimento a quente em amostras cerâmicas, devido ao choque térmico e conseqüente fraturas.

A Figura 3.4 apresenta a micrografia de uma pastilha policristalina de  $UO_2$ , após o ataque térmico.

O tamanho médio dos grãos foi determinado através do método do intercepto utilizando-se a micrografia da seção de corte dos grãos revelados [76]. Os resultados das medidas realizadas apresentam grãos com diâmetro médio de cerca de 12  $\mu m$ .

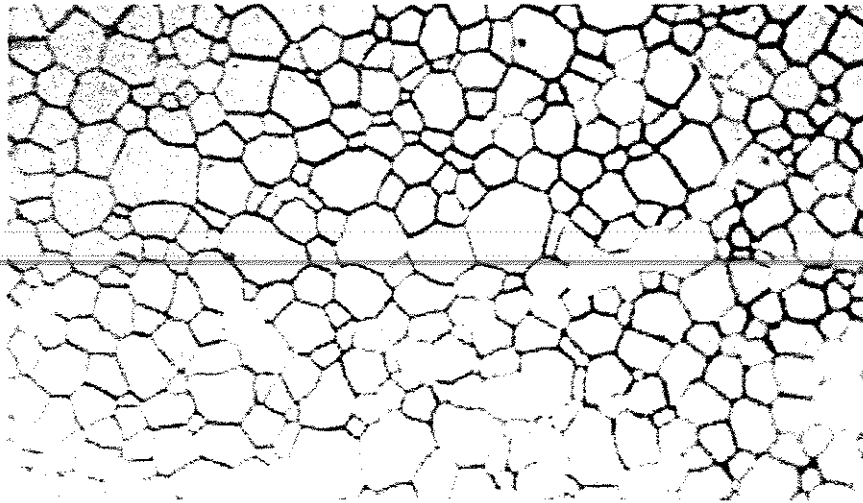


Figura 3.4 - Grãos de uma pastilha de  $\text{UO}_2$  sinterizada a  $1700\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}/\text{H}_2$ .

A distribuição volumétrica de tamanho de poros foi obtida através do analisador de imagens QUANTIKOV 1.5 [78], o qual emprega o método de Saltykov [79].

A distribuição de tamanho de poros da pastilha sinterizada está mostrada na Figura 3.5.

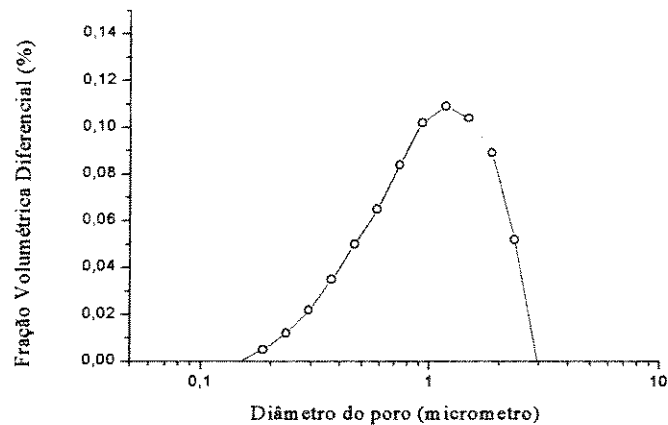


Figura. 3.5 - Distribuição de tamanho de poros da pastilha sinterizada.

### 3.3 Experiência de Difusão

#### 3.3.1 Preparação da Superfície

Para o estudo de difusão é necessário preparar amostras com superfície polida e de elevada planicidade, sobre a qual será depositado o traçador.

Ao se caracterizar as superfícies das pastilhas sinterizadas de  $\text{UO}_2$ , preparadas pelo processo clássico de ceramografia, verificou-se que estas superfícies apesar de polidas e isentas de trincas e arrancamentos de grãos, não tinham planicidades adequadas para o estudo de difusão por intermédio das técnicas avançadas de análises de perfis de difusão.

Com o objetivo de se desenvolver pastilha de  $\text{UO}_2$  com superfície polida e de alta planicidade, Ferraz et al [80] desenvolveram, durante a realização deste trabalho, um novo procedimento de obtenção de pastilhas com superfícies, além de polidas, com planicidade melhor do que 1 micrometro.

Uma breve descrição deste desenvolvimento é o seguinte. Foi observado que, após as etapas de corte e lixamento, as amostras de  $\text{UO}_2$  possuíam uma superfície de alta planicidade. Em uma fase posterior, à medida que o polimento vai sendo realizado com pasta de diamante, a pastilha vai perdendo a sua planicidade, e começa a abaular, tendendo para uma superfície com forma esférica. Cada vez maior o tempo de polimento mais a pastilha vai se abaulando, aumentando deste modo a curvatura da superfície da amostra. As medidas realizadas em laboratório revelaram que o desvio da planicidade foi de cerca de 5 a 10 micrometros ao longo da extensão de amostra com cerca de 6 milímetros de diâmetro.

Com o objetivo de eliminar o abaulamento gerado durante a etapa de polimento, foi desenvolvida uma calota esférica de acrílico, a qual foi colocada debaixo do pano de polimento da politriz, para contrapor o efeito do abaulamento gerado na superfície da amostra pela politriz plana. Em seguida, as amostras polidas conforme descrito acima, foram repolidas na politriz adaptada com a calota esférica. Medidas da planicidade revelaram que o procedimento desenvolvido praticamente eliminou o abaulamento da superfície da amostra. Foi observado que, para as condições paramétricas desenvolvidas, os melhores resultados foram obtidos com um tempo de repolimento de cerca de 10 segundos, obtendo-se um desvio da planicidade da superfície da pastilha menor do que 1 micrometro.

### 3.3.2 Pré-tratamento Térmico

O pré-tratamento térmico da amostra foi realizado após a preparação da superfície com os seguintes objetivos:

- Restaurar a estrutura da superfície da amostra, eventualmente danificada com o polimento mecânico. Estudos realizados por Matzke [81], por exemplo, mostraram que polimento com diamante produz danos mecânicos no  $\text{UO}_2$  a uma profundidade entre 50 e 80 nanômetros, e com papel abrasivo de 600 mesh, os danos podem atingir profundidades superiores a 2 micrômetros. A temperatura a ser utilizada para eliminar os danos causados pelo polimento dependerá do material.
- Fixar o tamanho de grão das amostras policristalinas, evitando, assim o seu crescimento durante o tratamento térmico de difusão.
- Equilibrar termodinamicamente as amostras com a temperatura e a atmosfera do tratamento térmico de difusão.

Neste trabalho, as amostras de  $\text{UO}_2$  foram submetidas a um tratamento térmico de difusão a  $1700\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , em atmosfera de hidrogênio puro.

### 3.3.3 Aplicação do Traçador

Para os estudos de difusão realizados neste trabalho de tese, os traçadores na forma de pó foi colocado em contato direto com a amostra.

Foi utilizado como traçador o isótopo  $^{235}\text{U}$  contido no pó de  $\text{UO}_2$  enriquecido a cerca de 18,5 por cento em peso de  $^{235}\text{U}$ , o qual foi obtido do IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas de São Paulo. Em cada experiência as amostras de  $\text{UO}_2$  (monocristalina e policristalina), foram imersas neste pó de  $\text{UO}_2$  enriquecido dentro de um cadinho de alumina, conforme esquematizado na Figura 3.6. Durante o tratamento térmico o pó aglomera-se e é comprimido isostaticamente contra a amostra. Após o tratamento térmico de difusão o pó foi removido e a superfície da amostra foi limpa para remover eventuais

resíduos do pó de  $\text{UO}_2$ . A superfície polida da amostra não sofreu nenhum dano durante esta etapa de tratamento térmico.

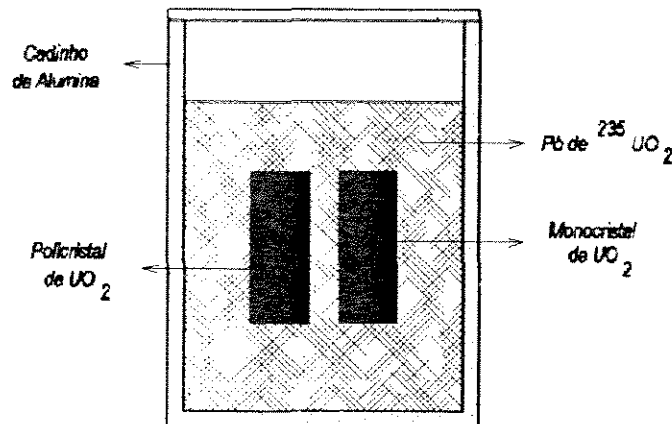


Figura 3.6 - Esquema da amostra imersa em pó de  $\text{UO}_2$  enriquecido a cerca de 18,5% em  $^{235}\text{U}$ .

### 3.4 Tratamento Térmico de Difusão

Os tratamentos térmicos dos experimentos de difusão foram realizados no mesmo forno utilizado para a sinterização das pastilhas combustíveis de  $\text{UO}_2$ , mostrado na Figura 3.2, do Laboratório de Fabricação de Combustível nuclear da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear do CDTN [82].

Para a realização dos tratamentos térmicos de difusão, entretanto, foi necessário fazer uma adaptação do forno de sinterização. Esta adaptação consistiu em acoplar, em uma das extremidades do tubo de alumina, uma sonda constituída de um tubo fino de alumina, através da qual foi introduzido um termopar de tungstênio-rênio (W-Re). Na extremidade da sonda foi afixado um cadinho de molibdênio, dentro do qual foi posicionado o termopar de W-Re vindo do interior da sonda de alumina.

Na Figura 3.7 é mostrado um esquema da montagem para o tratamento térmico de difusão, onde estão enumeradas as partes básicas do forno e da sonda adaptada ao mesmo, conforme a seguir descritas:

- 1 – Caixa do forno tubular feita de aço inoxidável hermeticamente selada
- 2 - Tubo de alumina recristalizada de alta pureza
- 3 – Resistência de molibdênio enrolada sobre o tubo de alumina
- 4 – Revestimento refratário constituído de esferas ocas de alumina
- 5 – Entrada e saída de gás  $H_2$ , passando pelo interior da caixa do forno, para proteção da resistência de molibdênio contra oxidação
- 6 – Entrada e saída do gás  $H_2$  pelo interior do tubo de alumina para o processamento da difusão
- 7 – Tampa para sustentação da sonda móvel do cadinho
- 8 – Sonda móvel contendo o termopar de W-Re e o cadinho de molibdênio

A realização dos testes de difusão é feita colocando-se as amostras de  $UO_2$  mono e policristalinas, preparadas conforme descrito no Item anterior, no cadinho de molibdênio fixado na sonda móvel de alumina. Esta sonda é inicialmente posicionada na parte mais externa do tubo de alumina, conforme ilustrada na Figura 3.8 a.

Posteriormente faz-se a purga do forno com gás  $N_2$ , o qual é a seguir substituído pelo gás  $H_2$ . Com uma vazão de 2 litros/min, aguarda-se um período de cerca de uma hora para a troca do gás  $N_2$  pelo gás  $H_2$  dentro da câmara do forno.

## FORNO TUBULAR

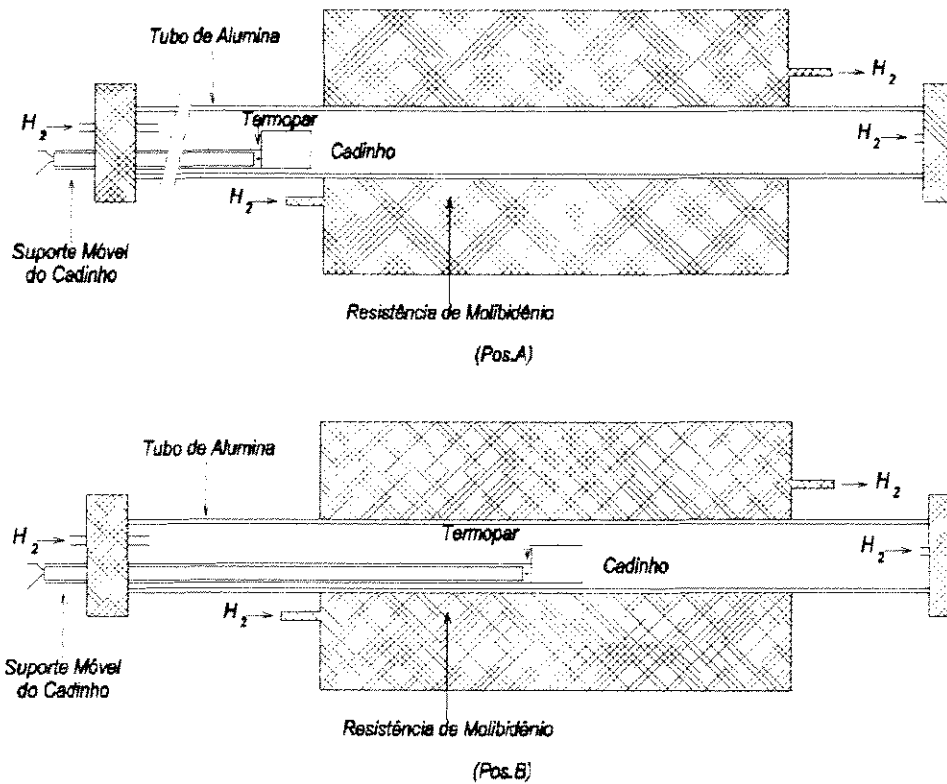


Figura 3.7 - Esquema de uma montagem para tratamento térmico de difusão. a) Esquema mostrando a posição do cadinho antes da introdução da amostra na zona quente do forno; b) Idem, após a introdução na zona quente do forno.

### 3.5 Determinação de Perfis de Difusão por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) [83].

A espectrometria de Massa de Íons Secundários (Secondary Ions Mass Spectrometry - SIMS) é uma das principais técnicas de estudo da difusão em sólidos. É a única técnica que apresenta desempenho comparável à dos radiotraçadores para a medida de perfis de difusão de impurezas em baixas concentrações (heterodifusão) e para estudos de autodifusão de elementos que não apresentam isótopos radioativos.

Ampla revisão dos princípios e da aplicação da técnica SIMS em estudos de difusão é feita por Sabioni [83-86].

#### 3.5.1 Características da Técnica

Algumas características dessa técnica são [87]:

- 1 - Capacidade de analisar todos os elementos da tabela periódica.
- 2 - Limite de detecção depende do elemento analisado e da matriz. Varia na faixa de ppm a ppb.
- 3 - Técnica de análise isotópica.
- 4 - Resolução em profundidade: 1 nm
- 5 - Resolução lateral < 1  $\mu\text{m}$ .

Essas características possibilitam a utilização de SIMS em medidas de coeficientes autodifusão e heterodifusão tão pequenos quanto  $10^{-19} \text{cm}^2/\text{s}$ .

#### 3.5.2 Princípio

A superfície da amostra é bombardeada com íons primários, de alguns keV, que penetram no sólido e entram em colisão com os átomos localizados nas primeiras camadas atômicas da amostra. Esses átomos, por sua vez, entram em movimento e iniciam colisões em cascata com os átomos vizinhos, provocando a ejeção de espécies atômicas e



moleculares através do processo denominado “sputtering”. Uma pequena parte das partículas ejetadas são íons (positivos e negativos) que constituem a emissão iônica secundária. A espectrometria de massa de íons secundários analisa os íons secundários, fornecendo informações sobre a composição da superfície ou do volume da amostra.

### 3.5.3 Instrumentação

A Figura 3.9 mostra o esquema de um aparelho SIMS CAMECA 4F, utilizado neste trabalho em diversas campanhas de medida de difusão, na França [88-90]. O aparelho tem como componentes básicos: (i) um canhão de íons primários ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , etc), cujo feixe pode ser focalizado sobre uma superfície com diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  mediante a utilização de uma ótica eletrostática associada; (ii) uma ótica eletrostática de extração, focalização e transferência dos íons secundários; (iii) um espectrômetro de massa com um setor eletrostático e um prisma magnético. O setor eletrostático faz a filtragem em energia e permite a separação de espécies elementares e moleculares de mesma massa. Uma das principais características do espectrômetro de massa é a sua resolução em massa que indica a capacidade do aparelho distinguir duas massas  $m_1$  e  $m_2$  e se escreve sob a forma:  $R = (m_1 - m_2)$ , sendo  $m = (m_1 + m_2)/2$ . Em um Cameca IMS 4F,  $R$  pode ser ajustado entre 200 e 10000 ou mais; (iv) um sistema de detecção e de contagem das correntes iônica secundárias (copo de Faraday ou multiplicador de elétrons). O aparelho permite também a obtenção da imagem da distribuição do elemento analisado sobre uma tela fluorescente, através da conversão da imagem iônica em eletrônica equivalente.

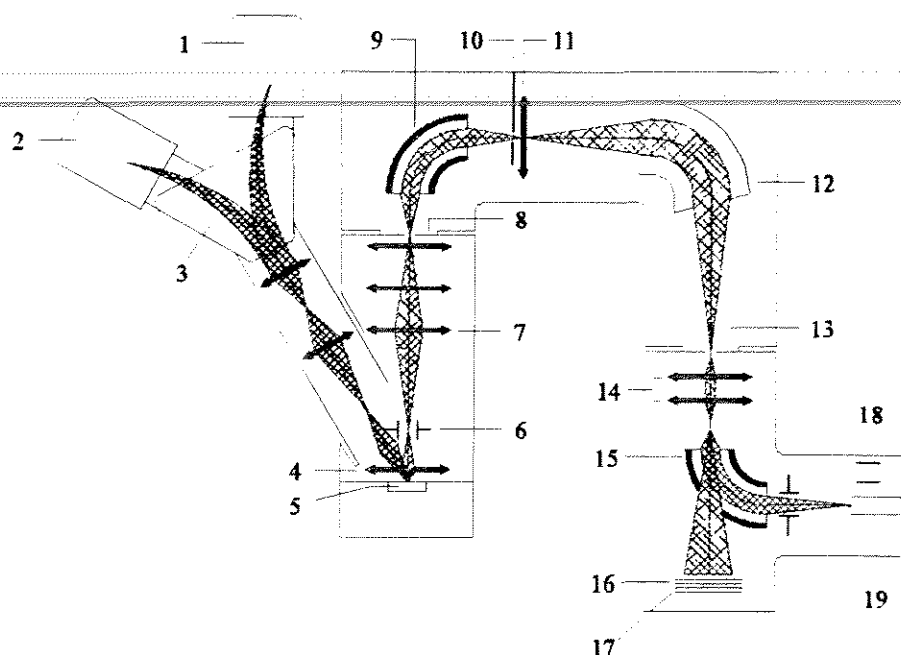


Figura 3.8 – Esquema de um SIMS CAMECA 4F. 1) Fonte de íon césio; 2) Duoplamatron; 3) Filtro de massa do feixe primário; 4) Lente de imersão; 5) Amostra; 6) Sistema de transferência dinâmico; 7) Sistema óptico de transferência; 8) Diafragma de entrada; 9) Analisador eletrostático; 10) Diafragma de energia; 11) Lente do espectrômetro; 12) Eletromagneto; 13) Diafragma de saída; 14) Lentes de projeção; 15) Sistema de detecção e projeção; 16) Sistema multicanal; 17) Tela fluorescente; 18) Multiplicador de elétrons; 19) Copo de Faraday.

### 3.5.4 Equação Básica da Emissão Iônica Secundária

No processo de sputtering, além da ejeção de íons elementares e moleculares, há também a ejeção de átomos neutros, fótons, elétrons e de íons e átomos retrodifundidos. A emissão iônica secundária constitui apenas uma pequena fração das partículas ejetadas por sputtering.

A análise SIMS pode ser realizada em modo positivo (análise dos íons positivos) ou em modo negativo (análise dos íons negativos). Para um elemento A, poli-isotópico, analisado em uma matriz M, a intensidade iônica secundária para o i-ésimo isótopo  $A_i$  é dada por [91]:

$$I(A_i^\pm) = f_{A_i} \cdot I_P \cdot S_M \cdot \eta \cdot C_A \cdot \gamma(A_i^\pm) \quad (3.1)$$

onde  $I(A_i^\pm)$  é a corrente iônica secundária detectada para o íon  $A_i^\pm$  do elemento A,  $I_P$  é a intensidade de corrente do feixe primário,  $S_M$  é o rendimento de pulverização da matriz, ou seja, é o número de partículas ejetadas por íon incidente,  $\gamma(A_i^\pm)$  é a eficiência de ionização do elemento A, isto é, a fração dos átomos A que são ejetados no estado ionizado;  $f_{A_i}$  é a abundância natural do isótopo  $A_i$  em A,  $C_A$  é a fração atômica de A na matriz M e  $\eta$  é o fator instrumental que caracteriza a eficiência de coleção, transmissão e detecção do instrumento, ou seja, é a razão dos íons detectados para os íons coletados. O rendimento de sputtering ( $S_M$ ) depende de alguns parâmetros, tais como energia e massa dos íons primários, estrutura cristalina, ângulo de incidência e composição da amostra. Para a maioria dos materiais, e para as diversas condições operacionais usuais,  $S$  varia numa faixa estreita de algumas unidades. Por outro lado,  $\gamma$  varia consideravelmente de um elemento para outro e, para um dado elemento, ele depende da composição química da amostra. Em ambos os casos,  $\gamma$  pode apresentar variações superiores a um fator de 1000.

Deve-se observar que a intensidade iônica secundária é proporcional à concentração apenas em materiais homogêneos, para os quais  $S$  e  $\gamma$  são constantes.

### 3.5.5 Medida de Perfis em Profundidade

A análise de perfis em profundidade é efetuada deslocando o feixe primário sobre a superfície da amostra de maneira contínua, provocando a erosão de uma área tipicamente de  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ . A erosão da superfície da amostra forma uma cavidade denominada cratera, o que mostra que SIMS é uma técnica destrutiva. Durante a análise, a intensidade iônica secundária  $I(A_i^{\pm})$  de cada isótopo analisado é registrado de maneira seqüencial em intervalos de tempo regulares. A contagem dos íons é feita considerando-se apenas os íons que vêm da região central da cratera, tipicamente, uma zona de diâmetro igual a  $60 \mu\text{m}$ . Esse procedimento tem como objetivo evitar que o material erodido nas bordas da cratera venham a ser analisados.

A Figura 3.9 mostra um espectro SIMS obtido sobre uma pastilha policristalina de  $\text{UO}_2$  [88], onde estão registrados os sinais correspondentes aos isótopos do urânio ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ ). Essa análise mostra o perfil de difusão do traçador  $^{235}\text{U}$ . Na Figura 3.10 é mostrada uma cratera típica provocada pela análise SIMS sobre a superfície. A profundidade de uma cratera pode ser determinada através de perfilômetros ou de microscópios interferométricos. A conversão da escala de tempo para a escala de distâncias se faz mediante o uso da taxa de erosão, dada pela razão entre a distância analisada (profundidade da cratera) e o tempo de análise. Nos cálculos a taxa de erosão é considerada constante. O método da cratera é conveniente somente para profundidade de alguns  $\mu\text{m}$ . Quando a profundidade aumenta, é difícil assegurar que a taxa de erosão permaneça constante. Além disso, há outros inconvenientes. Por exemplo, o feixe pode erodir a parede da cratera fazendo com que o material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera e reanalisado, originando informações incorretas sobre o perfil de difusão. Outro inconveniente de crateras profundas é que as rugosidades dos fundos das mesmas tendem a se tornar acentuadas.

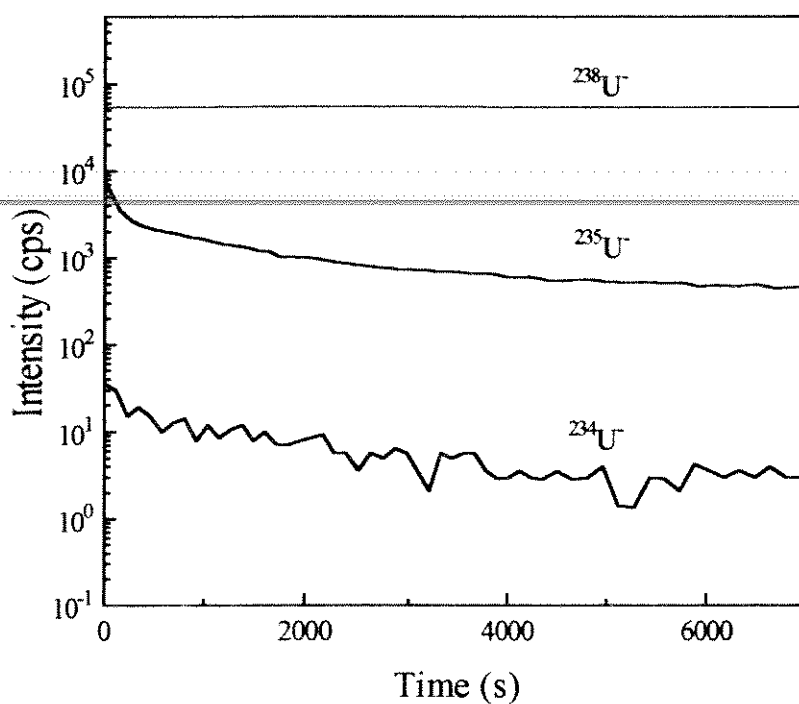


Figura 3.9 - Espectro SIMS dos isótopos  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  em uma pastilha policristalina de  $\text{UO}_2$  a  $1697^\circ\text{C}$ .

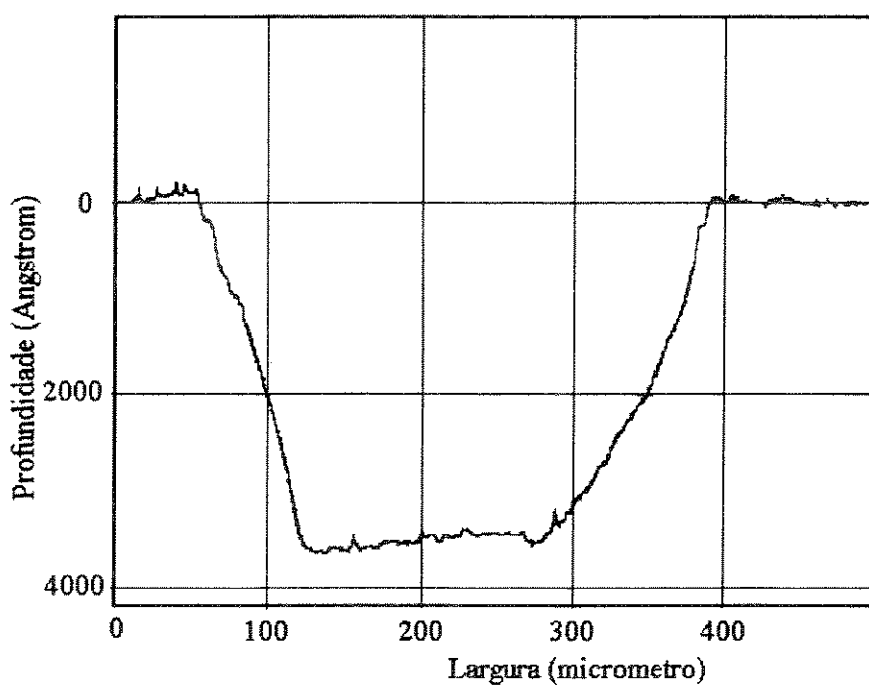


Figura 3.10 - Cratera típica obtida após análise SIMS.

## 4. RESULTADOS

Foram realizados neste trabalho experimentos de difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  mono e policristalino. As amostras, tanto monocristalinas quanto policristalinas, foram feitas na forma de discos com 1 mm de altura e 5 mm de diâmetro. Após o polimento com pasta de diamante as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico nas mesmas condições previstas para os ensaios de difusão. Foi utilizado como traçador o isótopo  $^{235}\text{U}$  empregado na forma de pó de  $\text{UO}_2$  enriquecido a aproximadamente 18,5 por cento em peso de  $^{235}\text{U}$ . As amostras foram imersas no pó de  $\text{UO}_2$  enriquecido dentro de um cadinho de alumina. Em todos os casos, as experiências de difusão foram realizadas na faixa de temperatura compreendida entre 1498 e 1697°C, em atmosfera de hidrogênio puro. Os tempos de tratamento térmico variaram entre 4,4 e 48,3 h. Os resultados dos experimentos de difusão em volume e em contornos de grãos serão apresentados a seguir.

### 4.1 Difusão em Volume

Em todos os experimentos de difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  a concentração do  $^{235}\text{U}$  na superfície da amostra foi considerada constante e similar à concentração do  $^{235}\text{U}$  do pó de  $\text{UO}_2$ .

Os perfis de concentração foram estabelecidos por SIMS, usando uma fonte de íons de  $\text{O}^+$  de 10 keV. As análises foram realizadas em uma área de 250  $\mu\text{m}$  x 250  $\mu\text{m}$ . Os sinais dos íons  $^{234}\text{U}^-$ ,  $^{235}\text{U}^-$  e  $^{238}\text{U}^-$  foram obtidos em uma zona de 62  $\mu\text{m}$  em diâmetro. Os perfis de concentração em profundidade  $^{235}\text{U}$  foram obtidos em função dos sinais iônicos utilizando a Equação 3.2, do Item 3.5.6, que neste caso assume a seguinte forma:

$$C(^{235}\text{U}^-) = \frac{I(^{235}\text{U}^-)}{I(^{235}\text{U}^-) + I(^{238}\text{U}^-)} \quad (4.1)$$

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os espectros SIMS dos isótopos do urânio após as difusões a, respectivamente, 1498° C e 1600° C.

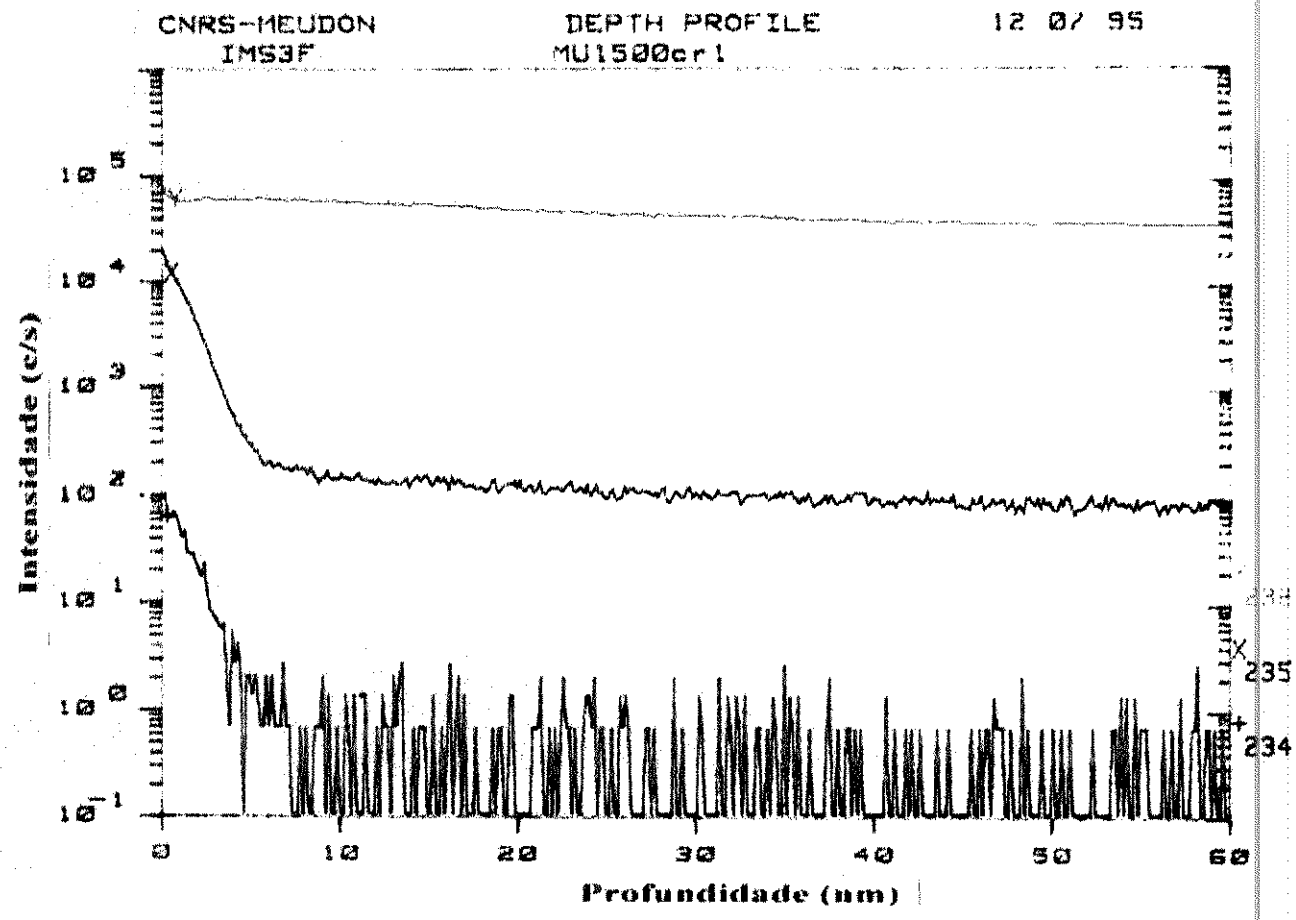


Fig. 4.1 – Espectro SIMS dos isótopos de urânio após difusão a 1498° C.

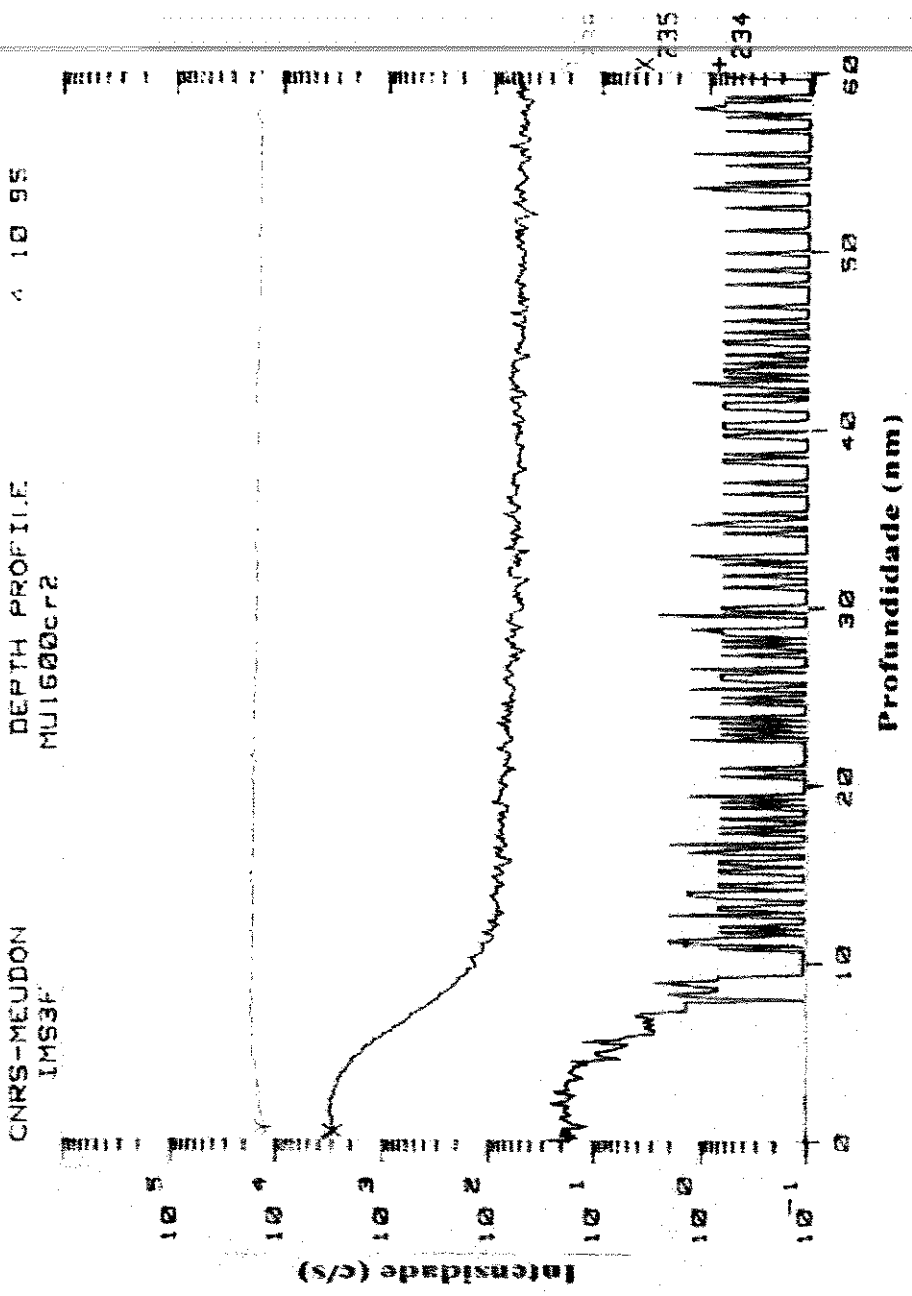


Fig. 4.2 – Espectro SIMS dos isótopos de urânio após difusão a 1600° C.



As profundidades de penetração foram obtidas considerando-se uma taxa de erosão constante e medindo-se a profundidade final da cratera por meio de um perfilômetro Tencor, conforme mostrado na Figura 3.10.

A amostra de  $\text{UO}_2$  imersa no pó de  $\text{UO}_2$  enriquecido a aproximadamente 18,5 por cento em peso do isótopo  $^{235}\text{U}$  é um caso típico de difusão em um sólido semi-infinito de concentração superficial constante. Nesse caso, e conforme visto no Item 2.3.3.1, permite-se empregar a solução da segunda lei de Fick para a determinação dos coeficientes de difusão, Equação 2.47, conforme a seguir [10]:

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_o} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.47)$$

Conforme também visto,  $C_s$  é a concentração do traçador na superfície,  $C$  é a concentração em função da posição,  $C_o$  é a abundância natural do traçador no material estudado,  $x$  é a profundidade,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $t$  é o tempo de recozimento e  $\text{erf}$  é a função erro.

A curva da Figura 4.3 mostra um perfil de difusão em 1498 °C e o ajuste que utiliza a Equação 2.47.

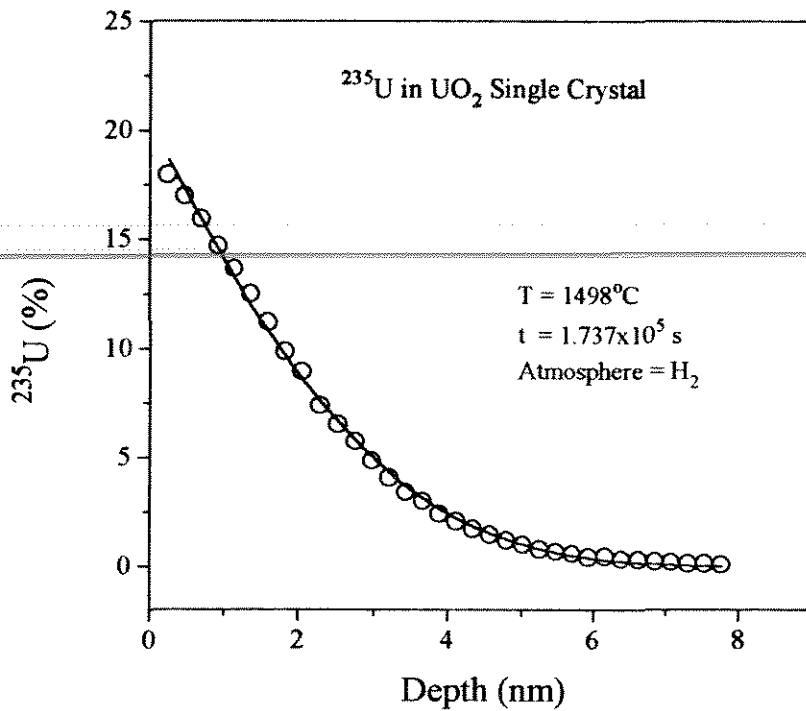


Figura 4.3 - Perfil de difusão do  $^{235}\text{U}$  no monocristal de  $\text{UO}_2$  a  $1498^\circ\text{C}$ .

Como mostrado na Figura 4.3 pode-se observar que a Equação 2.47 se ajustou muito bem ao perfil de difusão obtido a  $1498^\circ\text{C}$ . Mas, para temperaturas mais altas, os perfis de difusão não corresponderam àqueles dados pela Equação 2.47. As formas dos perfis indicaram que algum material foi depositado na superfície. Evaporação-condensação a partir do pó para a superfície do cristal pode ter sido responsável pela forma dos perfis [90]. Em tais casos, os coeficientes de difusão foram estimados usando a solução da segunda lei de Fick dada pela Equação 2.48, do Item 2.3.3.1, derivada para o caso de um meio com a existência da evaporação.

$$C(x', t) = C_{SS} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{x'+vt}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(-\frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x'-vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (2.48)$$

Como mostrado,  $C_{SS}$  é a concentração nas superfícies de separação entre a amostra e o meio envolvido na evaporação,  $x'$  é a profundidade a partir da nova superfície, e  $v$  é a velocidade de evaporação.

A curva da Figura 4.4 mostra um perfil de difusão em  $1600^{\circ}\text{C}$  e o ajuste que utiliza a Equação 2.48.

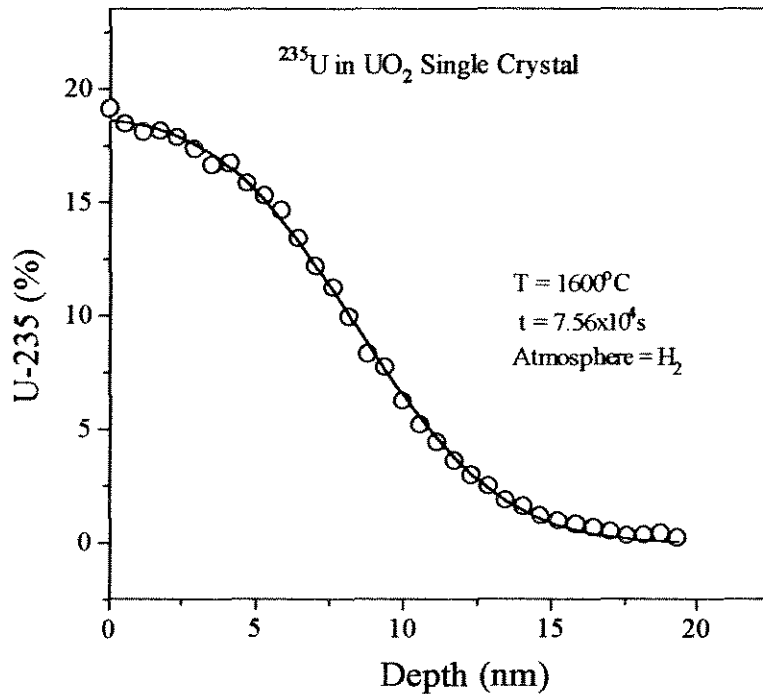


Figura 4.4 - Perfil de difusão do  $^{235}\text{U}$  no monocristal de  $\text{UO}_2$  a  $1600^{\circ}\text{C}$

Na Equação 2.48,  $v > 0$  para perda de material da superfície da amostra e  $v < 0$  para depósito de material na mesma superfície, sendo este último o caso que se aplica aqui [83].

A variação de  $v$  com a temperatura é ilustrada na Figura 4.5, e pode ser descrita pela seguinte relação:

$$v(\text{nm/s}) = 2,3 \times 10^{10} \exp[-5,4(eV)/kT] \quad (4.2)$$

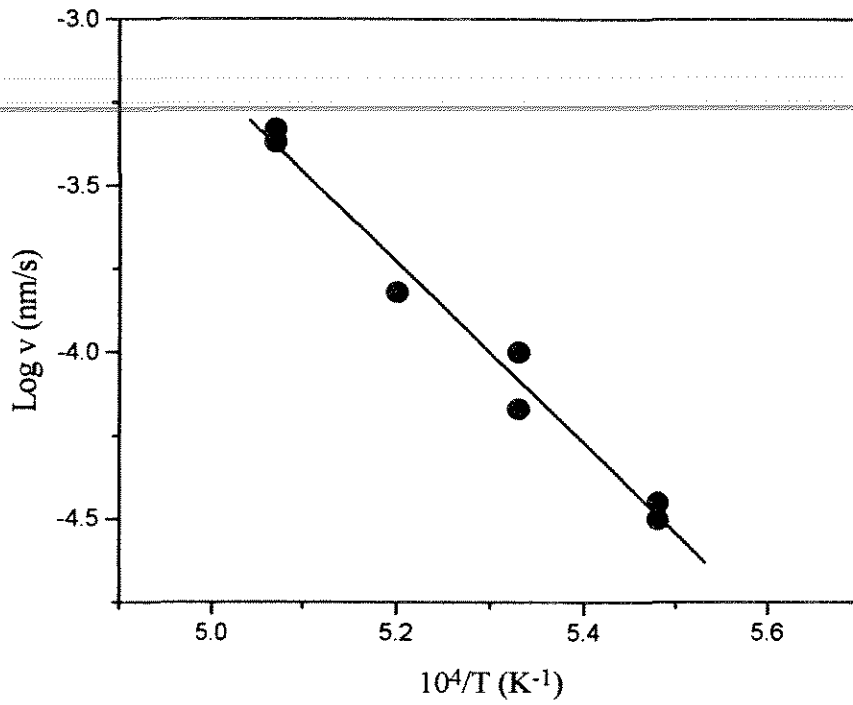


Figura 4.5 – Variação do parâmetro  $v$  em função da temperatura

Os resultados obtidos para a difusão volumétrica do urânio em monocristais de  $\text{UO}_2$ , assim como as condições experimentais utilizadas são mostradas na Tabela 4.1

Tabela 4.1 - Condições experimentais e resultados dos coeficientes de difusão volumétrica do U em monocristais de  $UO_2$

T (°C)	t (s)	D (cm <sup>2</sup> /s)
1498	1,737x10 <sup>5</sup>	2,95x10 <sup>-19</sup>
1498	8,64x10 <sup>5</sup>	1,91x10 <sup>-19</sup>
1550	1,52x10 <sup>5</sup>	7,97x10 <sup>-19</sup>
1550	1,52x10 <sup>5</sup>	3,00x10 <sup>-19</sup>
1600	7,56x10 <sup>4</sup>	5,08x10 <sup>-19</sup>
1600	7,56x10 <sup>4</sup>	1,10x10 <sup>-18</sup>
1650	4,22x10 <sup>4</sup>	1,84x10 <sup>-18</sup>
1697	1,71x10 <sup>4</sup>	3,14x10 <sup>-18</sup>
1697	1,76x10 <sup>4</sup>	5,45x10 <sup>-18</sup>
1691	1,76x10 <sup>4</sup>	4,98x10 <sup>-18</sup>

Conforme apresentado nesta tabela, a nova metodologia usada neste trabalho foi capaz de medir coeficiente de difusão tão pequeno quanto  $2,7 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/s a 1498° C. Na faixa de temperatura estudada, 1498 a 1697° C, os coeficientes de difusão em volume podem ser expressos pela seguinte equação de Arrhenius:

$$D(\text{cm}^2 / \text{s}) = 8,54 \times 10^{-7} \exp[-4,4(eV) / kT] \quad (4.3)$$

#### 4.2 Difusão em Contornos de Grãos

Para a determinação do coeficiente de difusão em contorno de grãos em amostras policristalinas de  $UO_2$ , foram empregados os mesmos procedimentos utilizados para a difusão em volume de amostras monocristalinas. Os perfis de concentração em profundidade do isótopo <sup>235</sup>U foram obtidos, de maneira idêntica como foi realizado para o monocristal, em função dos sinais iônicos utilizando-se a Equação 4.1. O espectro SIMS de um policristal recozido a 1697° C é mostrado na Figura 3.10.

A Figura 4.6 mostra o perfil de penetração do  $^{235}\text{U}$  em  $\text{UO}_2$  policristalino tratado em uma atmosfera de hidrogênio a  $1697^\circ\text{C}$ . No mesmo gráfico é mostrado, para fins de comparação, o perfil de difusão do isótopo  $^{235}\text{U}$  em um monocristal de  $\text{UO}_2$  nas mesmas condições experimentais.

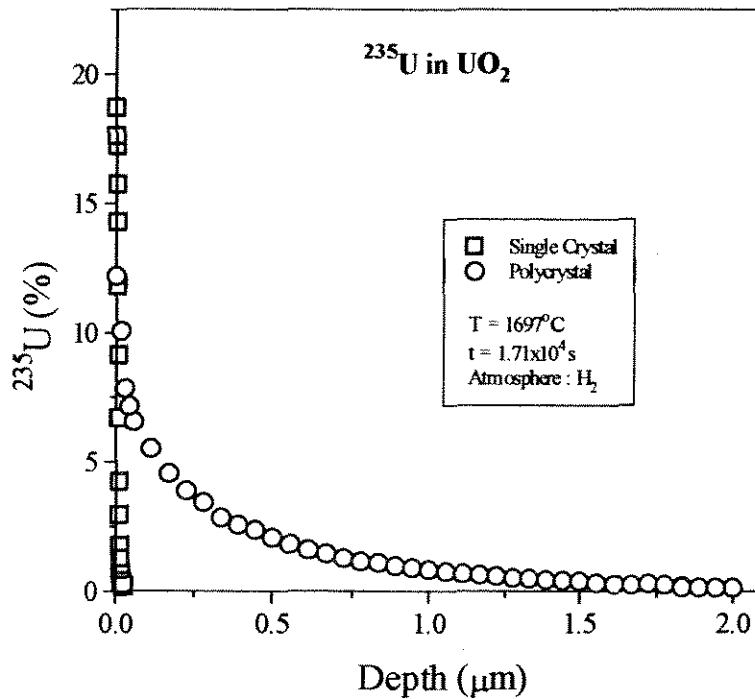


Figura 4.6 – Comparação dos perfis de difusão do  $^{235}\text{U}$  em amostras de  $\text{UO}_2$  policristalina e monocristalina tratadas a  $1697^\circ\text{C}$

As experiências de difusão intergranular realizadas neste trabalho correspondem à cinética do tipo B, que de acordo com as condições de Harrison [92], é definida pela relação da Equação 2.51, ou seja,

$$\delta \ll (Dt)^{1/2} < d/2$$

onde  $\delta$  é o espaçamento intergranular,  $D$  é o coeficiente de difusão em volume e  $\phi$  é o tamanho de grão.

Nesta caso, e conforme apresentado no Item 2.3.3.2, a solução dada por Le Claire, da difusão em contornos de grãos para um sólido semi-infinito de concentração superficial constante em difusão do tipo B, é expressa pela Equação:

$$D'\delta = 0,66 \left( \frac{4D}{t} \right)^{1/2} \left( -\frac{\partial \text{Log}c}{\partial z^{6/5}} \right)^{-5/3}$$

Essa equação é válida se o parâmetro  $\beta$ , definido por  $\beta = \frac{D'}{D} \frac{\delta}{2(Dt)^{1/2}}$ , é maior do que dez. Esse parâmetro é de fundamental importância no estudo de difusão em contornos de grãos, porque o seu valor determina a forma do perfil de difusão próximo ao contorno de grão. A descrição detalhada desse parâmetro é feita na referência [10].

A Figura 4.7 reapresenta o perfil de penetração do  $^{235}\text{U}$  das Figuras 4.7, porém em gráficos do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$ , que permite o cálculo do gradiente  $d(\ln C)/dx^{6/5}$  utilizado na Equação 2.57.

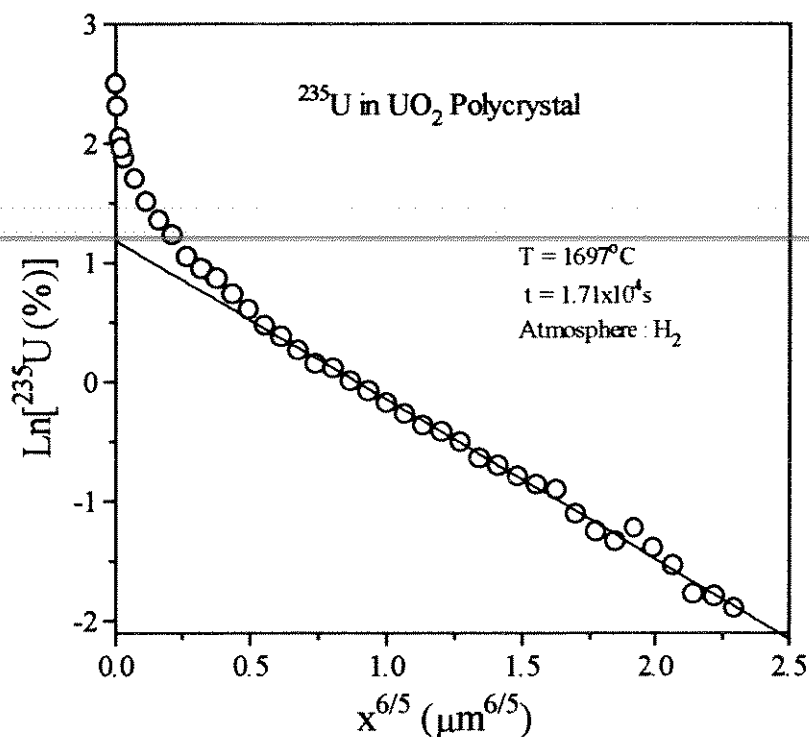


Figura 4.7– Comparação dos perfis de penetração do  $^{235}\text{U}$  em amostras policristalina e monocristalina de  $\text{UO}_2$  tratadas a  $1697^\circ\text{C}$ .

Para a determinação do produto  $D'\delta$ , através da Equação 2.57, foram utilizados os valores de  $D$  determinados em monocristais de  $\text{UO}_2$  nas mesmas condições experimentais.

Os resultados obtidos para a difusão do urânio em contornos de grãos de pastilhas de  $\text{UO}_2$ , assim como as condições experimentais utilizadas são mostradas na Tabela 4.2.



Tabela 4.2 – Condições experimentais e resultados obtidos para a difusão do urânio em contornos de grãos de pastilhas de  $\text{UO}_2$

T (°C)	T (s)	$D^*$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$D^*\delta$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$D^*/D$
1498	$1,737 \times 10^5$	$2,7 \times 10^{-19}$	$2,9 \times 10^{-21}$	$1,1 \times 10^5$
1498	$8,64 \times 10^5$	$2,7 \times 10^{-19}$	$5,9 \times 10^{-21}$	$2,2 \times 10^5$
1600	$7,56 \times 10^4$	$1,3 \times 10^{-18}$	$4,2 \times 10^{-20}$	$3,2 \times 10^5$
1697	$1,71 \times 10^4$	$4,9 \times 10^{-18}$	$1,4 \times 10^{-19}$	$2,8 \times 10^5$

(\*) Valores calculados com a Eq. 2.47.

Na faixa de temperatura estudada, 1498 a 1697° C, os coeficientes de difusão em contornos de grãos podem ser expressos pela seguinte equação de Arrhenius:

$$D^*\delta \text{ (cm}^3/\text{s)} = 1,62 \times 10^{-5} \exp[-5,6(\text{eV})/kT] \quad (4.4)$$

## 5. DISCUSSÃO

### 5.1 Difusão em Volume

A Figura 5.1 mostra o diagrama de Arrhenius, onde se compara os coeficientes de difusão do urânio em volume ( $D$ ) medidos no  $\text{UO}_2$  nominalmente estequiométrico. Este diagrama contém os coeficientes de difusão medidos neste trabalho e vários dos resultados da literatura apresentados no Item 2.4.1 para a difusão do urânio no  $\text{UO}_2$ , e também no  $\text{ThO}_2$  [93].

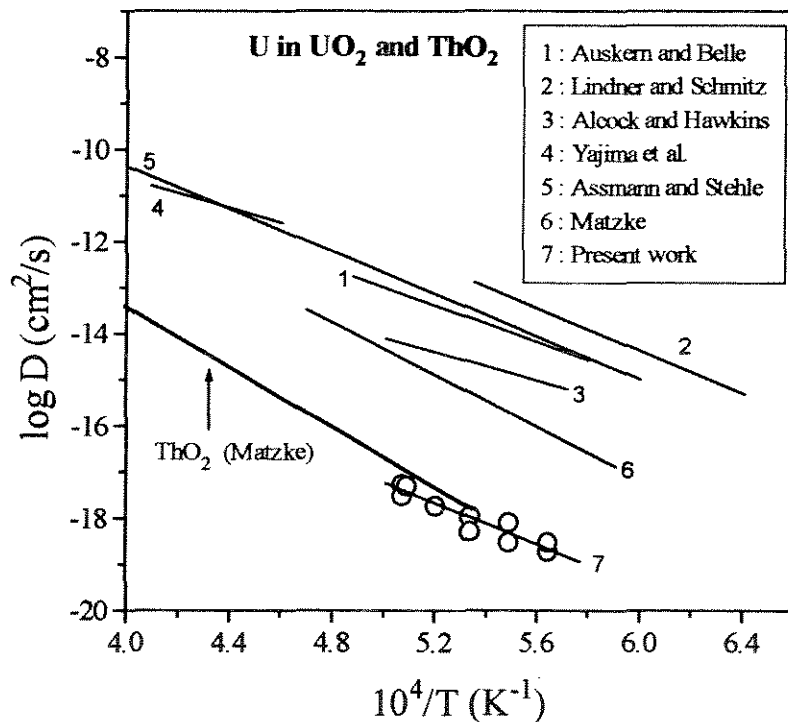


Figura 5.1 – Diagrama de Arrhenius comparando os resultados deste trabalho com os publicados previamente para difusão em volume do U no  $\text{UO}_2$ , nominalmente estequiométrico, e no  $\text{ThO}_2$

Os coeficientes de difusão do U determinados por, Marin e Contamin [24], Reimann e Lundy [29] e Matzke [27,33] foram medidos em monocristais de  $\text{UO}_2$ . Os resultados de

Auskern e Belle [19,20], Lindner e Schmitz [21], Alcock e Hawkins [23,30], Yajima et al [25] e Assmann e Stehle [26] foram medidos em amostras policristalinas de  $\text{UO}_2$ . Pode-se verificar uma dispersão muito grande destes resultados da literatura. De acordo com Matzke [81], os valores dos coeficientes de difusão mais elevados não correspondem à difusão em volume devido a problemas experimentais, mas sim a um coeficiente de difusão aparente. À medida que se identifica e elimina tais efeitos, obtém-se coeficientes de difusão menores.

A energia de ativação para a difusão em volume medida neste trabalho, conforme pode-se ver na Equação 4.3, para a faixa de temperatura de 1498 a 1697° C, é de 4,4 eV.

As energias de ativação para a difusão em volume medidas nos trabalhos anteriores da literatura estão situadas na faixa de valores entre 3,0 a 5,6 eV. A energia de ativação para a difusão do urânio obtida através de cálculos teóricos é de 12,5 eV [59] e, conseqüentemente, muito diferente daquela obtida experimentalmente.

Por outro lado, a ordem de grandeza dos coeficientes de difusão medidos neste trabalho parece estar bem definida na faixa de temperatura estudada. Os resultados para os coeficientes de difusão do urânio medidos no  $\text{UO}_2$  são muito menores do que aqueles de trabalhos anteriores, mas estão em boa concordância com aqueles para a difusão do urânio no  $\text{ThO}_2$  monocristalino [93].

São muitas as variáveis que influenciam na determinação dos coeficientes de difusão no  $\text{UO}_2$ . Pode-se destacar como as mais importantes o desvio eventual da estequiometria, o teor de impurezas, a qualidade das amostras e os procedimentos e técnicas experimentais usados para medir os coeficientes de difusão. Neste contexto, não é fácil explicar as diferenças entre os presentes resultados e aqueles anteriores da literatura.

A confiabilidade dos presentes dados é corroborada pelos seguintes argumentos:

- . As amostras monocristalinas de  $\text{UO}_2$  não têm defeitos, como porosidade, trincas, etc. Portanto, a contribuição desses defeitos aos perfis de difusão foram eliminados;
- . Os resultados dos coeficientes de difusão foram reproduzíveis;
- . Os valores obtidos para os parâmetros ajustados têm significado físico correto;

A difusividade muito baixa do urânio no  $\text{UO}_2$  não é surpreendente e foi prevista em trabalhos anteriores [27,28]. Matzke [27], por exemplo, usando dados de Marin et al. [24] e com base em seu modelo de estrutura de defeitos, estimou em  $1,0 \times 10^{19} \text{ cm}^2/\text{s}$  como o mais provável coeficiente de difusão do urânio a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , que é similar ao obtido no presente trabalho.

Finalmente, de acordo com alguns autores [94,95], a autodifusão catiônica em materiais de estrutura do tipo da fluorita ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , etc.) deveria ser similar em um diagrama normalizado de Arrhenius ( $\log D$  versus  $T_m/T$ , onde  $T_m$  = temperatura de fusão em kelvin). Como mostrado na Figura 5.2, os valores do presente trabalho caem dentro da região definida pela extrapolação dos resultados obtidos por diferentes autores para a difusão do Ca na  $\text{CaF}_2$  [94-96], o que mostra a consistência dos resultados deste trabalho.

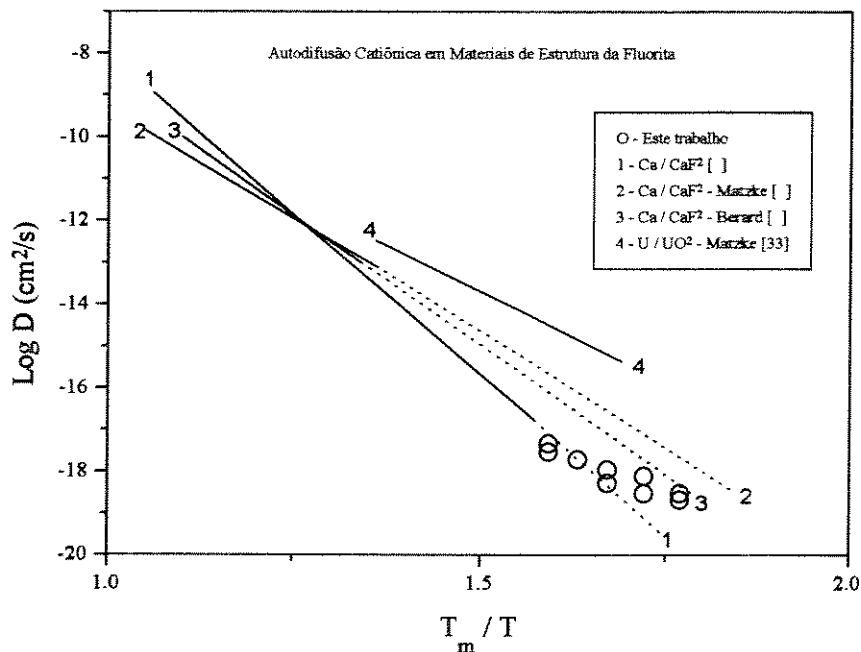


Figura 5.2 – Diagrama de Arrhenius comparando a autodifusão catiônica de diferentes materiais com a estrutura da fluorita

Na discussão acima, as amostras monocristalinas de  $\text{UO}_2$  foram consideradas serem estequiométricas. Outros autores também realizaram experimentos de difusão em atmosfera de hidrogênio, e consideraram um comportamento estequiométrico para o  $\text{UO}_2$  [20,21,23,24,64]. Mas, segundo alguns autores, é esperado que o dióxido de urânio pode ser hipo-estequiométrico em temperaturas elevadas, em de atmosfera redutora. Este possível desvio da estequiometria do  $\text{UO}_2$  foi estimado para as condições experimentais deste trabalho, e a sua influência nos resultados é discutida.

Nos tratamentos térmicos de difusão foi empregado hidrogênio de elevada pureza, e a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  no gás, de acordo com o fornecedor, foi menos do que 5 ppm. De maneira a permitir a discussão do efeito do possível efeito da estequiometria na difusão do urânio no  $\text{UO}_2$ , considerou-se 5 ppm de  $\text{H}_2\text{O}$  na atmosfera de  $\text{H}_2$ . Provavelmente, não houve penetração de oxigênio a partir da parte externa do tubo de alumina, durante os tratamentos térmicos de difusão e devido ao possível aumento da permeabilidade do tubo em elevadas temperaturas, porque o mesmo também estava externamente envolvido por hidrogênio conforme mostrado na Figura 3.8.

Usando dados termodinâmicos de Pattoret et al [96], e considerando que a pressão parcial de oxigênio é definida pela quantidade da impureza de água no  $\text{H}_2$ , foram estimados os valores de  $x$  no  $\text{UO}_{2-x}$ , isto é, 0,010, 0,020 e 0,030 a  $1500^\circ\text{C}$ ,  $1600^\circ\text{C}$  e  $1700^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estes valores de  $x$  e também a concentração de defeito de urânio calculada no  $\text{UO}_2$  estequiométrico e hipo-estequiométrico, entre 1500 e  $1700^\circ\text{C}$ , são mostrados na Tabela 5.1, onde  $[V_U]$  e  $[U_i]$  representam as concentrações de lacunas de urânio e de urânio intersticial, respectivamente.

Tabela 5.1 – Concentrações de defeitos calculadas para o dióxido de urânio

T(°C)	$\text{UO}_2$ Estequiométrico		$\text{UO}_{2-x}$ Hipo-estequiométrico		
	$[V_U]$	$[U_i]$	X	$[V_U]$	$[U_i]$
1500	$6,0 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-19}$	0,010	$1,5 \times 10^{-14}$	$7,0 \times 10^{-14}$
1600	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-18}$	0,019	$3,9 \times 10^{-14}$	$8,0 \times 10^{-13}$
1700	$4,4 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-17}$	0,030	$1,2 \times 10^{-13}$	$5,0 \times 10^{-12}$

As concentrações de defeitos pontuais foram calculadas utilizando-se o modelo de Lidiard [31,34] para os defeitos pontuais de estrutura do  $\text{UO}_{2\pm x}$ , apresentado no Ítem 2.4.3, utilizando as equações apropriadas apresentadas na Tabela 2.3. As equações utilizadas para os cálculos das concentrações de lacunas e intersticiais de urânio foram as listadas na Tabela 2.3.

A Tabela 5.1 mostra que lacuna de urânio é o defeito metálico predominante no  $\text{UO}_2$  estequiométrico, enquanto que a quantidade total de defeitos (lacunas e intersticiais) no  $\text{UO}_{2-x}$  é muito menor do que a concentração de lacunas de urânio no  $\text{UO}_2$  estequiométrico. Isto significa que a difusão do urânio no  $\text{UO}_{2-x}$  deveria ser muito menor do que no  $\text{UO}_2$  na mesma faixa de temperatura.

Portanto, um comportamento hipo-estequiométrico do  $\text{UO}_2$  pode ter afetado os presentes resultados. Entretanto, isto não é a única razão capaz de explicar porque os resultados deste trabalho são mais baixos do que os trabalhos anteriores. Vale a pena lembrar que vários dos trabalhos anteriores também foram realizados em atmosfera de  $\text{H}_2$  [20,21,23,24,64], algumas vezes em temperaturas mais elevadas, e as amostras usadas podem eventualmente ter tido um comportamento hipo-estequiométrico.

Essa possível influência da não estequiometria sobre a difusividade do urânio no  $\text{UO}_2$  será verificada em um trabalho específico onde a difusividade será medida em função da pressão parcial de oxigênio, ou seja, em função de  $x$  em  $\text{UO}_{2\pm x}$ .

A Figura 5.3 mostra o diagrama de Arrhenius da autodifusão catiônica do urânio no  $\text{UO}_2$ , onde, para efeito de comparação, foi incluído o coeficiente de difusão gasosa de Uue e Kashibe [52].

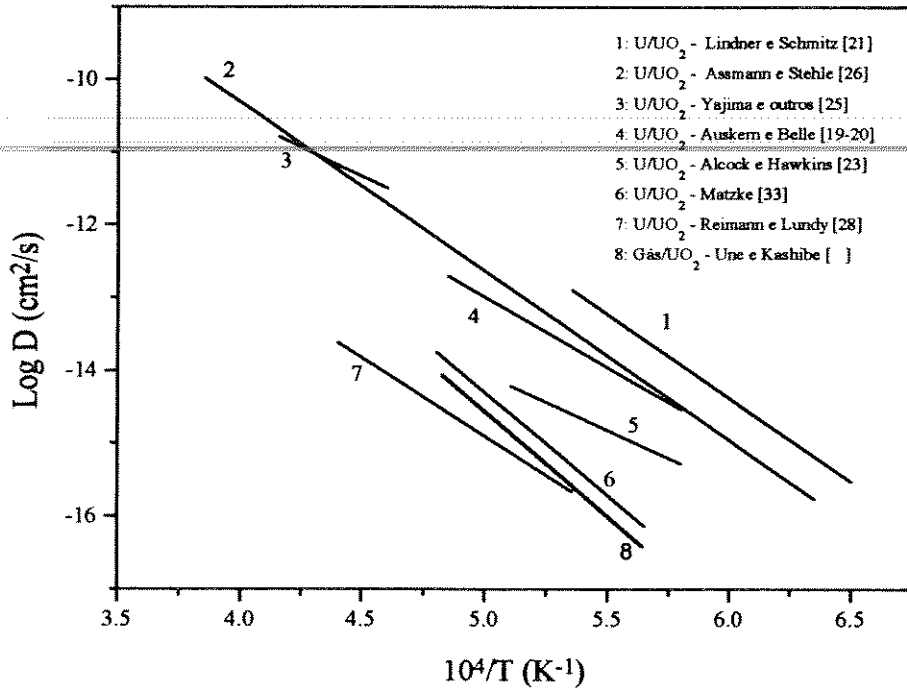


Figura 5.3 – Diagrama de Arrhenius comparando os resultados prévios da literatura da difusão do urânio no VO<sub>2</sub> com os dados da difusão gasosa no VO<sub>2</sub> de Une e Kashibe [52]

## 5.2 Difusão em Contornos de Grãos

Pode-se notar na Figura 4.7 que há uma clara diferença entre os perfis de difusão medidos em monocristais e policristais. A penetração do traçador no policristal é muito maior do que no monocristal. A longa cauda do perfil de difusão do <sup>235</sup>U no VO<sub>2</sub> policristalino é característica da difusão em contornos de grãos.

A Figura 5.4 mostra o diagrama de Arrhenius onde se compara os coeficientes de difusão do urânio em volume ( $D$ ), medidos em monocristais, com os coeficientes de difusão em contornos de grãos ( $D'$ ) medidos em policristais conforme mostrado na Tabela 4.2. Nessa comparação consideramos para o espaçamento intergranular um valor típico,  $\delta = 1$  nm, para fins de cálculo do  $D'$ .

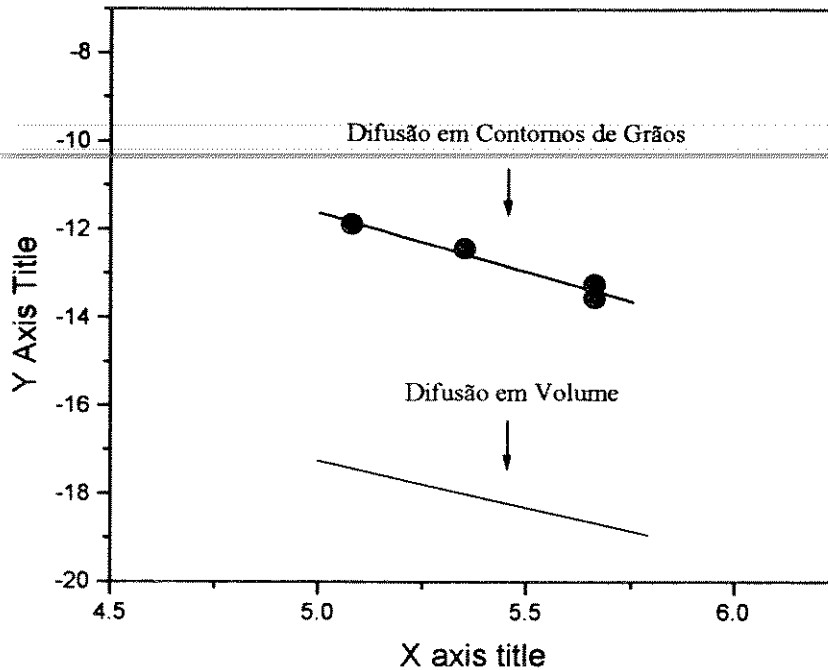


Figura 5.4 - Diagrama de Arrhenius comparando os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos

Os dados das Tabelas 5.1 e 5.2 e o diagrama de Arrhenius da Figura 5.4 mostram que a difusão do urânio em contornos de grão do  $\text{UO}_2$  é cerca de 5 ordens de grandeza maior do que a difusão em volume, nas mesmas condições experimentais.

Na Figura 5.5 comparamos os coeficientes de difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  com resultados prévios determinados por Yajima et al [25] e por Hawkins e Alcock [23]. Os resultados do presente trabalho são muito menores, o que pode ser facilmente explicado. Os estudos prévios, para o cálculo dos coeficientes de difusão em contornos de grãos, foram utilizados dados de coeficientes de difusão em volume com valores altos, considerados incorretos, conforme mostrado por Matzke [33].

A utilização de valores altos para  $D$  implica na obtenção de altos valores para  $D'$ , conforme é mostrado na Equação 2.48.



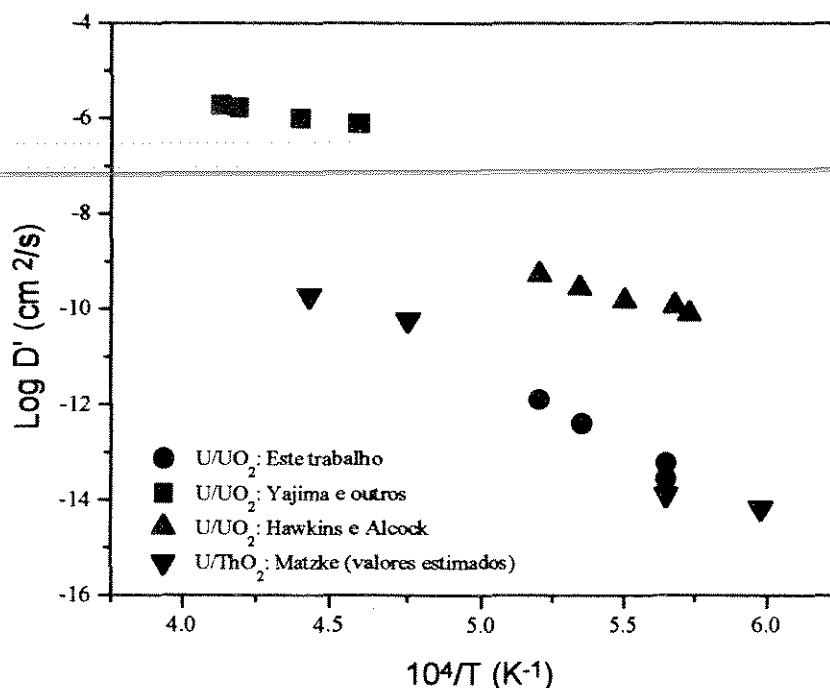


Figura 5.5 – Diagrama de Arrhenius comparando os resultados deste trabalho com os resultados prévios para a difusão em contornos de grãos do U no UO<sub>2</sub> nominalmente estequiométrico e no ThO<sub>2</sub>

A Figura 5.5 mostra também que os resultados deste trabalho apresentam excelente concordância com os valores estimados para coeficientes de difusão do urânio em contornos de grãos do ThO<sub>2</sub> [93], que é um material isoestrutural com o UO<sub>2</sub>. Os resultados deste trabalho, juntamente com os da difusão do urânio no ThO<sub>2</sub> parecem traduzir a verdadeira difusão catiônica em contornos de grãos de óxidos nucleares com a estrutura da fluorita como é o caso do UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>.

Os resultados do presente trabalho para a difusão intergranular do urânio no UO<sub>2</sub>, juntamente com os resultados obtidos em trabalhos prévios mostram, de maneira inequívoca, que os contornos de grãos constituem uma via rápida para a difusão do urânio no UO<sub>2</sub>. Esta constatação é válida também para a difusão de impurezas catiônicas, tais como o Gd [98] e o Ce [99].

Entretanto, isto não constitui em uma regra geral. A difusão do oxigênio no  $\text{UO}_2$  [100], por exemplo, não é significativo em contornos de grãos, quando comparada com a difusão em volume.

---

### 5.3 Considerações Finais

Conforme já mencionado no Capítulo 1, informações sobre a difusão catiônica são indispensáveis na área de fabricação e de previsão de desempenho do combustível no reator.

Um importante problema tecnológico atual, a liberação de gases de fissão em reatores, por exemplo, tem sido de difícil interpretação, em diversos trabalhos presentes, pois a cinética de difusão de bolhas gasosas nestes trabalhos apresenta resultados conflitantes com os da difusão em volume do urânio no  $\text{UO}_2$ .

O modelo de Evans et al. sobre o comportamento dos gases de fissão no  $\text{UO}_2$  mostra que as bolhas gasosas difundem através do mecanismo de difusão em volume de lacunas de urânio e, portanto, estão diretamente associadas ao coeficiente de difusão em volume do urânio na rede do dióxido de urânio. O modelo mostra ainda que a difusão catiônica em volume do urânio no  $\text{UO}_2$  contendo bolhas de gases é maior em várias ordens de grandeza do que a difusão catiônica em volume do urânio sem a presença dessas bolhas de gases.

Portanto, os dados obtidos neste trabalho dão suporte a esses modelos, mostrando que a difusão catiônica é menor do que tem sido publicado.

Desde os estudos de Matzke, constatou-se que muitos modelos fenomenológicos baseado em difusão em volume devem ser revistos, pois só oferecem resultados que concordam com a experiência com o coeficiente de difusão cujos valores são reconhecidamente aparentes. Isso quer dizer que utilizando os dados de Matzke ou do presente trabalho, esses modelos fornecem valores, para aqueles fenômenos supostamente controlados por difusão em volume, completamente diferente dos valores observados experimentalmente.

## 6. CONCLUSÕES

### - Fabricação de $\text{UO}_2$ de Alta Densidade

Neste trabalho foram fabricadas pastilhas de  $\text{UO}_2$  de alta densidade, empregando-se o método de precipitação sol-gel.

As pastilhas foram fabricadas através das etapas de precipitação de um gel em microesferas de  $\text{UO}_2$ , prensagem e sinterização. As pastilhas obtidas têm densidades de aproximadamente 99,3% da densidade teórica (DT).

A elevada densidade é devido à alta sinterabilidade do processo sol-gel.

### - Difusão em Volume

Neste trabalho foi feita pela primeira vez medida de coeficiente de difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), utilizando-se como traçador do urânio o isótopo  $^{235}\text{U}$ . Esta nova metodologia foi capaz de medir coeficiente de difusão tão pequeno quanto  $1,91 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ , a  $1498^\circ \text{ C}$ .

Os coeficientes de difusão em volume determinados em monocristais de  $\text{UO}_2$ , entre  $1498$  e  $1697^\circ \text{ C}$ , em atmosfera de hidrogênio, podem ser descritos pela seguinte relação de Arrhenius:

$$D \text{ (cm}^2/\text{s)} = 8,54 \times 10^{-7} \exp[-4,4(\text{eV})/kT]$$

Esses resultados mostram que a difusão do urânio no  $\text{UO}_2$ , em volume, é cerca de 2 a 3 ordens de grandeza menor do que os publicados anteriormente.

Essa diferença pode ser devido à natureza e quantidade de impurezas, características das amostras, procedimentos experimentais e técnicas utilizadas para medir os coeficientes de difusão.

### - Difusão em Contornos de Grãos

Utilizando-se a mesma técnica aplicada para a determinação da difusão em volume, mediu-se a difusão do urânio em contornos de grãos de  $\text{UO}_2$  de alta densidade.

Os resultados obtidos entre 1498 e 1697° C, em atmosfera de hidrogênio, mostram que o produto  $D'\delta$ , onde  $D'$  é o coeficiente de difusão intergranular e  $\delta$  a largura do contorno de grão, pode ser representado pela seguinte relação:

$$D'\delta \text{ (cm}^3\text{/s)} = 1,6 \times 10^{-5} \exp[-5,5(\text{eV})/kT]$$

Valores estimados para  $D'$ , utilizando-se um valor típico para  $\delta = 1 \text{ nm}$ , mostram que a difusão do urânio em contornos de grãos é muito maior do que a difusão em volume, nas mesmas condições experimentais.

### - Conseqüências Práticas e Propostas de Novos Trabalhos

A difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  é de importância fundamental na área de tecnologia nuclear. Os presentes resultados permitem, por exemplo, uma correta interpretação do mecanismo de liberação de gases de fissão em combustível nuclear.

Apesar dos numerosos trabalhos anteriores, são poucos os considerados confiáveis e, por este motivo, novos trabalhos devem ser feitos como, por exemplo, o estudo da difusão do urânio no  $\text{UO}_2$  em função da pressão parcial de oxigênio, de modo a determinar-se a real influência da não estequiometria sobre a difusividade do urânio no  $\text{UO}_2$ .

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] KINGERY, W. D. et alii Introduction to Ceramics. 2. Ed New York, Wiley-Interscience, 1976.
- [02] VAN BUEREN, H. G. Imperfections in Crystals. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Interscience Publishers, Inc., New York, 1960.
- [03] BAR, L. W. & LIDIARD, A. B. Defect Structure of Ceramic Materials. Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
- [04] KOFSTAD, P. Nonstoichiometry, Electrical Conductivity, and Diffusion in Binary Metal Oxides. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.
- [5] KRÖGER, F. A. and VINK, H.J. The Chemistry of Imperfect Crystals, Ed. by F. Seitz and D. Turnbull, 3(1956)307, Academic Press, New York.
- [6] Binary Metal Oxides.
- [7] OLANDER, D. R. Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements. Department of Nuclear Engineering University of California, Berkeley. TID-26711-P1, 1976.
- [8] SHEWMON, P. G. Diffusion in Solids. McGraw-Hill, New York, 1963.
- [9] JOST, W. Diffusion in Solids, Liquids, Gases. Academic Press, Inc., New York, 1952.
- [10] PHILIBERT, J. Diffusion et Transport de Matière dans les Solides. Les Editions de Physique, Les Ulis, 1985.
- [11] WOLF, D. Mass Transport in Solids.
- [12] FLYNN, C. P. Point Defects and Diffusion. Clarendon Press, Oxford, 1972.
- [13] KUCHER, T. I. Sov. Phys. -Sol. St., 3[2]:401-404, 1961.
- [14] ZENER, C. Journal of Applied Physic, 22: 372-375, 1951.
- [15] HART, E. W. Acta Metallurgica, 5: 597-598, 1957
- [16] FISHER, J. C. Journal of Applied Physic, 22:74, 1951.
- [17] WHIPPLE, R. T. P. Philos. Mag. 45:1225, 1954.
- [18] LE CLAIRE, A. D. Br. J. Appl. Phys, 14:351-366, 1963
- [19] BELLE, J. Oxygen and uranium diffusion dioxide (a review). Journal of Nuclear Materials. 30:3-15, 1969.

- [20] AUSKERN, A. B. & BELLE, J. Uranium ion self-diffusion in  $\text{UO}_2$ . Journal of Nuclear Materials. 3(3):311-319, 1961.
- [21]. Livro do Belle
- [22]. LINDNER, R. & SCHMITZ, F. Diffusion von  $^{233}\text{U}$  in urandioxid. Z. Naturforsch. 16(a):1373-1377, 1961
- 
- [23] HAWKINS, R. J. & ALCOCK, C. B. A study of cation diffusion in  $\text{UO}_{2+x}$  and  $\text{ThO}_2$  using  $\alpha$ -ray spectrometry. Journal of Nuclear Materials, 26:112-122, 1968.
- [24] MARIN, J. F. & CONTAMIN, P. Uranium and oxygen self-diffusion in  $\text{UO}_2$ . Journal of Nuclear Materials. 30:16-25, 1969.
- [25] YAJIMA, S. et alii. Lattice and grain-boundary diffusion of uranium in  $\text{UO}_2$ . Journal of Nuclear Materials. 20:162-170, 1966.
- [26] ASSMAN, H. & STEHLE, H. Thermal and in-reactor densification of  $\text{UO}_2$ : mechanisms and experimental results. Nuclear Engineering and Design. 48: 49-67, 1978.
- [27] MATZKE, Hj. On uranium self-diffusion in  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_{2+x}$ . Journal of Nuclear Materials. 30: 26-35, 1969.
- [28] REIMANN, D. K. & LUNDY, T. S. Cation self-diffusion in  $\text{UO}_2$ . Journal of Nuclear Materials. 28: 218-219, 1968.
- [29] REIMANN, D. K. & LUNDY, T. S. Diffusion of  $^{233}\text{U}$  in  $\text{UO}_2$ . Journal of The American Ceramic Society, 52(9): 511-512, 1969.
- [30] ALCOCK, C. B. et alii. A study of cation diffusion in stoichiometric  $\text{UO}_2$  using  $\alpha$ -ray spectrometry. Paper SM-66/36, IAEA. Symp. Thermodynamics. Vienna, 1965.
- [31] LIDIARD, A. B. Self-diffusion of uranium in  $\text{UO}_2$ . Journal of Nuclear Materials. 19: 106-108, 1966.
- [32] MATZKE, Hj. (1965)
- [33] MATZKE, Hj. Diffusion process in nuclear materials. R. P. Agamon, Elsevier, 1992.
- [34] MATZKE, Hj. On the Effect of  $\text{TiO}_2$  Additions on Defect Structure Sintering and Gas Release of  $\text{UO}_2$ . Atomic Energy of Canada Limited, AECL-2585, Chalk River, Ontario, May, 1966.
- [35] ZIMMERMANN, H. Investigations on Swelling and Fission Gas Behaviour in Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 75:154-161, 1978.

- [36] GRIESMEYER, J. M. & GHONIEM, N. M. The response of Fission Gas Bubbles to the Dynamic Behavior of Point Defects. Journal of Nuclear Materials, 80:88-101, 1979.
- [37] KILLEEN, J. C. Fission Gas Release and Swelling in  $\text{UO}_2$  Doped with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Journal of Nuclear Materials, 88:177-184, 1980.
- [38] UNE, K. Simulated Bubble Swelling in  $\text{UO}_2$  Pellets. Journal of Nuclear Materials, 158:188-201, 1988.
- [39] CHKUASELI, V. F. & MATZKE, HJ. Volatile Fission Product Bubble Behaviour in Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 223:61-66, 1995.
- [40] FUKETA, T et alii Fuel Failure and Fission Gas Release in High Burnup PWR Fuels Under RIA Condiations. Journal of Nuclear Materials, 248:249-256, 1997.
- [41] EVANS, J. H. et alii A TEM and TDS Study of Gas Release from Bubbles in Crypton-Implanted Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 195:250-259, 1995.
- [42] EVANS, J. H. Bubble Diffusion to Grain Boundaries in  $\text{UO}_2$  and Metals During Annealing: A New Approach. Journal of Nuclear Materials, 210:21-29, 1994.
- [43] EVANS, J. JH Inert Gas Release from Metals and  $\text{UO}_2$  During High Temperature Annealing: The Role of Thermal Vacancies. Journal of Nuclear Materials, 225:302-307, 1995.
- [44] EVANS, J. H. & VAN VEEN, A. Gas Release Processes for High Concentrations of Helium Bubbles in Metals. Journal of Nuclear Materials, 233-237:1179-1183, 1996.
- [45] EVANS, J. H. The Role of Directed Bubble Diffusion to Grain Boundaries in Post-Irradiation Fission Gas Release from  $\text{UO}_2$ : A Quantitative Assessment. Journal of Nuclear Materials, 238:175-182, 1996.
- [46] EVANS, J. H. Post-Irradiation Fission Gas Release from High Burn-Up  $\text{UO}_2$  Fuel Annealed Under Oxidising Conditions. Journal of Nuclear Materials, 246:121-125, 1997.
- [47] NICHOLS, F. A. Kinetics of Diffusional Motion of Pores in Solids. Journal of Nuclear Materials, 30:143-165, 1969.
- [48] CHKUASELI, V. F. & MATZKE, HJ. Fission Gas Bubble Behaviour in Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 201:92-96, 1993.

- [49] KASHIBE, S. et alii Formation and Growth of Intragranular Fission Gas Bubbles in  $\text{UO}_2$  Fuels with Burnup of 6-83 GWd/t. Journal of Nuclear Materials, 206:22-34, 1993.
- [50] GULDEN, M. E. Migration of Gas Bubbles in Irradiated Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 23:30-36, 1967.
- [51] UNE, K. & KASHIBE, S. Fission Gas Release During Post Irradiation Annealing of BWR Fuels. Journal of Nuclear Science and Technology, 27[11]:1002-1016, 1990.
- [52] UNE, K.; KASHIBE, S. & ITO, K. Fission Gas Behavior During Postirradiation Annealing of Large Grained  $\text{UO}_2$  Fuels Irradiated to 23 GWd/t. Journal of Nuclear Science and Technology, 30[3]:221-231, 1993.
- [53] LAWRENCE, G. T. A Review of the Diffusion Coefficient of Fission-Product Rare Gases in Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 71:195-218, 1978.
- [54] TURNBULL, J. A. The Relation Between Microstructure and The Release of Unstable Fission Products During High Temperature Irradiation of Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 71:238-248, 1978.
- [55] TURNBALL, J. A. et alii The Diffusion Coefficients of Gaseous and Volatile Species During the Irradiation of Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 107:168-184, 1982.
- [56] HIRAI, M. et alii Diffusivities of Fission Gas Species in  $\text{UO}_2$  and  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  Nuclear Fuels During Irradiation. Journal of Nuclear Materials, 226:238-251, 1995.
- [57] BAKER, C. The Migration of Intragranular Fission Gas Bubbles in Irradiated Uranium Dioxide. Journal of Nuclear Materials, 71:117-123, 1977.
- [58] MIEKELEY, W. & FELIX, F. W. Effect of Stoichiometric on Diffusion of Xenon in  $\text{UO}_2$ . Journal of Nuclear Materials, 42:297-306, 1972.
- [59] JACKSON, R. A. et alii The calculation of defect parameters in  $\text{UO}_2$ . Philosophical Magazine A, 53: 27-50, 1986.
- [60] JACKSON, R. A. e CATLOW, R. A. Point-defect calculations on  $\text{UO}_2$ . J. Chem. Soc. Faraday Trans. 83(2): 1171-1176, 1987.



- [61] HUBBARD, H. V. St. A. & GRIFFITHS, T. R. An investigation on defect structures in single-crystal  $\text{UO}_{2+x}$  by optical absorption spectroscopy J. Chem. Soc. Faraday Trans. **83**(2): 1215-1227, 1987.
- [62] Matzke 1966
- [63] MATZKE, HJ. Diffusion in Ceramic Oxide Systems. Advances in Ceramics. **17**(1): 1-51, 1986.
- [64] MATZKE, HJ. Atomic Transport Properties in  $\text{UO}_2$  and Mixed Oxides  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . Journal Chem. Soc., Faraday Trans. 2. **83**:1121-1142, 1987.
- [65] NAEFE, P. & ZIMMER, E. Preparation of uranium kernels by an external gelation process. Nuclear Technology, **42**: 163-71, Feb. 1979.
- [66] KADNER, M. & BAIER, J. Production of fuel kernels for high temperatures reactor fuel elements. Kerntechnik, **18**(10):10-14, 1976.
- [67] ZIMMER, E. et alii SGMP – an advanced method for fabrication of  $\text{UO}_2$  and MOX fuel pellets. Journal of Nuclear Materials, **152**(2/3):169-177, 1988.
- [68] SANTOS, A. Determinação das condições de obtenção de esferas e de pastilhas de alumina via processamento sol-gel. Belo Horizonte: 1990. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1990.
- [69] FOERTHMANN, R. & BLASS, G. Preparation of  $\text{UO}_2$  microspheres with controlled porosity from a uranyl nitrate solution. Journal of Nuclear Materials, **47**:259-261, 1973.
- [70] Ferraz, W. B. et alii Fabricação de Pastilha Combustível de  $\text{UO}_2$  de Alta Densidade para Estudos de Difusão Iônica, 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Vol. II, p. 876-81, 10 a 13 de junho/1995, Águas de Lindóia, SP.
- [71] Ferraz, W. B. et alii Caracterização de  $\text{UO}_2$  de alta densidade, VI CGEN – Congresso Geral de Energia Nuclear, 27 a 31/10/96, Rio de Janeiro, RJ.
- [72] LAMEIRAS, F. S. et alii Development of alternative fuel for pressurized water reactors. II Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro, RJ, Out. 1984.
- [73] PINHEIRO, R. B. et alii Program of research and development on the thorium utilization in PWRs. Final Report (1979-1988. Belo Horizonte: Nuclebrás, CDTN, 1988. (CDTN-600/88).

- [74] FRANCO, M. B. Determinação de Cr, Fe e Ni em microesferas e pastilhas sinterizadas de tório e urânio por espectrofotometria de absorção atômica. Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1984. (NUCLEBRÁS/CDTN/DIQUI.PD – Procedimento AT-023). Publicação interna, circulação restrita.
- [75] FERREIRA, R. A. N. Determinação da medida de densidade pelo método MPI. NUCLEBRÁS/CDTN/DETS – Relatório de Missão PD-02/80, 1-123, 1980.
- [76] LAMEIRAS, F. S. et alii Caracterização de materiais cerâmicos – alguns métodos empregados no controle da qualidade de combustíveis nucleares. 30° Brasileiro de Cerâmica, 1986.
- [77] SANTOS, A. M. M. et alii Caracterização física e química do combustível nuclear de óxido misto (Th,U)O<sub>2</sub>. I CGEN - Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, RJ, 17-20 de Março, 1986.
- [78] PINTO, L. C. & BRESSIANI, J. C. Quantificação de Micropartículas com o analisador microestrutural Quantikov. Annals of the International Congress of Metallurgical Technology and Materials, p. 247-252, V. III, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, October, Brazil, 1994.
- [79] SALTYSKOV, S. A. Stereometrische Metallographie. Leipzig VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, p. 283-288, 1974.
- [80] FERRAZ, W. B.; BRAGA, I. D. & SABIONI, A. C. S. Preparação Ceramográfica de UO<sub>2</sub> com Superfície Plana, X ENFIR, Anais Vol. II, p. 876-881, Data?, Local?
- [81] MATZKE, H. Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides UO<sub>2+x</sub> and (U,Pu)O<sub>2±x</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 114:121-135, 1983.
- [82] N.I. CDTN sobre lab. Peletização – pode ser procedimento
- [83] SABIONI, A. C. S. Medida de coeficientes de difusão a partir de curvas concentração-distância. In: Difusão em Materiais. Eds. Philibert, J.; Sabioni, A. C. S.; Dymont, F., Editora REM, págs. 77-96, 1996.
- [84] SABIONI, A. C. S. et alii Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part I: Chromium Diffusion in Single Crystals. *Philosophical Magazine A* 66(1992)333.

- [85] SABIONI, A. C. S. et alii Self-diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Part II: Oxygen diffusion in single crystals. *Philosophical Magazine A* 66 (1992)251.
- [86] SABIONI, A. C. S. et alii Self-diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Part III: Chromium and Oxygen Grain Boundary Diffusion in Polycrystals. *Philosophical Magazine A* 66 (1992)351.
- 
- [87] CAMECA (Catálogos Técnicos).
- [88] SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B. & MILLOT, F. Difusão do Urânio no  $\text{UO}_2$  Monocristalino. VI CGEN – Congresso Geral de Energia Nuclear, 27 a 31/10/96 – Rio, RJ.
- [89] SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; MILLOT, F. & DOLIN, C Uranium Diffusion in Uranium Dioxide. The American Ceramic Society's 99<sup>th</sup> Annual Meeting & Exposition, May 4-7 1997, Cincinnati, Ohio, USA.
- [90] SABIONI, A. C. S., FERRAZ, W. B. & MILLOT, F. First Study of Uranium Self-Diffusion in  $\text{UO}_2$  by SIMS. Artigo submetido em Mar/98 ao Journal of Nuclear Materials.
- [91] LOISON, D. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires in: *Methodes Usuelles de Caractérisation des Surfaces*. Editeurs: D. Daniel et R. Caplain. Eyrolles. 1988.
- [92] HARRISON, L. G. *Trans. Faraday Soc.*, 57:74, 1961.
- [93] MATZKE, HJ. Diffusion of Th and U in thorium dioxide. *Journal de Physique*. 37:C7-452-457, Décembre, 1976.
- [94] MATZKE, HJ. & LINDNER, R. *Z. Naturforschug.*, 19a: 1178, 1964.
- [95] BERARD, M. F. Self-Diffusion of Ca in Single-Crystal  $\text{CaF}_2$ . *Journal of The American Ceramic Society*. 54:144-146, 1971.
- [96] KING, A. D. & MOERMAN, J. *Phys. Stat. Sol.*, 22a: 455, 1974.
- [97] PATTORET, A. et al Thermodynamics of Nuclear Materials, 1967, IAEA Vienna, 613-636, 1968.
- [98] DOERR, W. & ASSMANN, H. Sintering of  $\text{UO}_2$  at low temperatures. Energy and Ceramics. In: *International Meeting on Modern Ceramics Technologie*. 4., Saint Vincent, Italy, Proceedings... (s.n.t.) 28-11, May, 1979.
- [99] ASSMANN, H et al Niedrigtemperatur-Kurzzeit-Sintern von  $\text{UO}_2$ -tabletten grundlagen und technologie, *Jahrestagung Kerntechnik*, p. 555-558, Berlin, 1980.

- [100]ASSMANN, H. et al Oxide fuels with controlled microstructure. Journal of The American Ceramic Society, 67(9):631-636, Sep., 1994.
- [101]YUDA, R. et al Effects of pellet microstructure on irradiation behaviour of UO<sub>2</sub> fuel. Journal of Nuclear Materials, 248: 262-267, 1997.
- [102]PARK, K. et al The stoichiometry and the oxygen potential change of urania fuels during irradiation. Journal of Nuclear Materials, 247: 116-120, 1997.
- [103]WALKER, C. T. et al Further observations on OCOM MOX fuel: microstructure in the vicinity of the pellet rim and fuel-cladding interaction. Journal of Nuclear Materials, 245: 169-178, 1997.
- [104]HARADA, Y. Sintering behaviour of niobia-doped large grain UO<sub>2</sub> pellet. Journal of Nuclear Materials, 238: 237-243, 1996.
- [105]HARADA, Y. UO<sub>2</sub> sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process. Journal of Nuclear Materials, 245: 217-223, 1997.