



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

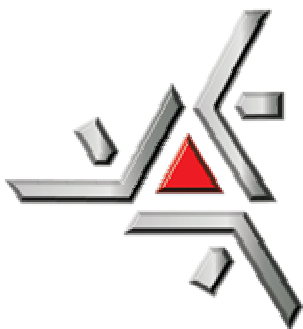
**Klebson Lucenildo da Silva**

***Estudos Difratométricos do Combustível Nuclear  
UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por  
Moagem de Alta Energia***

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

---

Maringá – 2007



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Klebson Lucenildo da Silva**

***Estudos Difratométricos do Combustível Nuclear  
UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por  
Moagem de Alta Energia***

**Dissertação apresentada para  
obtenção do título de Mestre em  
Física pela Universidade Estadual de  
Maringá.**

**Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior**

---

**Maringá – 2007**

## RESUMO

Pastilhas de combustível nuclear do tipo  $\text{UO}_2\text{-XGd}_2\text{O}_3$  foram processadas mecanicamente em um moinho de bolas de alta energia, com X variando de 7% a 80% em massa de gadolínia. As amostras, moídas e não-moídas, foram tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio, com exceção para a série de amostras com  $X = 80\%$ , caso em que foram tratadas em atmosfera livre. Os materiais produzidos foram caracterizados por difratometria de raios-X e, exclusivamente para as amostras com maior concentração de gadolínia, também por análise térmica. Os resultados mostraram que as amostras como-moídas, com  $X = 7\%$  e  $15\%$ , tratadas termicamente em  $1300^\circ\text{C}$ , apresentam até duas fases com a estrutura da urânia - i.e.,  $\text{UO}_2$  e  $(\text{U, Gd})\text{O}_2$ . Entretanto, aumentando a temperatura até  $1600^\circ\text{C}$ , verifica-se a completa dissolução da gadolínia na estrutura da urânia. Neste caso, o gadolínio passa a ocupar de forma substancial um sítio de simetria cúbica, normalmente ocupado pelo urânio na rede da urânia. Para as amostras como-recebidas, tratadas em  $1300^\circ\text{C}$ , observou-se 3 fases, sendo duas com a estrutura da urânia e a outra sendo a da gadolínia. Já as amostras como-recebidas, tratadas a  $1600^\circ\text{C}$ , verificou-se a presença de duas fases, sendo ambas com a estrutura da urânia. Para as amostras com  $X = 80\%$ , as medidas de termogravimetria e análise termo-diferencial revelaram uma transição de fase em aproximadamente  $1300^\circ\text{C}$ . A difratometria de raios-X mostrou para as amostras como-recebidas ( $\text{UO}_2\text{-}80\%\text{Gd}_2\text{O}_3$  em massa), tratadas termicamente em  $1300^\circ\text{C}$  sob atmosfera livre, a existência de 3 fases, uma atribuída a solução sólida  $(\text{U, Gd})\text{O}_2$  outra à fase romboedral  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$  e a terceira, em maior quantidade, à gadolínia. Já para as amostras como-moídas, também tratadas em  $1300^\circ\text{C}$  em atmosfera livre, houve a formação completa da fase romboedral  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$ . Verificou-se, por fim, que o parâmetro de rede da solução sólida  $(\text{U, Gd})\text{O}_2$  decresce com a concentração inicial de gadolínia.

*"De tanto triunfar as nulidades, De  
tanto ver crescer as injustiças, De  
tanto ver agigantarem-se os poderes  
nas mãos dos maus, o homem chega  
a desanimar-se da virtude. A rir-se  
da honra e ter vergonha de ser  
honesto".*

*Rui Barbosa*

# Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Andréa Paesano Júnior, pela sua orientação e compreensão;

A todos os professores e colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, que me ajudaram sempre que necessitei, em especial ao Valdecir, Flávio, Helder, Suzana e Wilson, pela ajuda e amizade;

Ao Laboratório de Materiais Nucleares CTM-ARAMAR-SP, especialmente ao Luciano, Selma, Gomide, Ana Elis, Tadeu Martins e a todos os funcionários do CTM que me ajudaram de alguma forma na realização desse trabalho;

A Fundação Pátria, que financiou esta pesquisa;

Aos colegas e amigos, em especial a Tania Sotti, Hilda Ricci, Scheyla Cadore, Ricardo Noboru e Roni, pelo carinho e amizade que foram fundamentais, principalmente quando eu mais precisei;

A Carla, sua companhia, sua atenção e todo o seu carinho foram essenciais na minha vida durante a conclusão desse trabalho;

A minha mãe e o meu filho, por serem as pessoas mais importantes na minha vida;

Enfim, a todos que tornaram possível a realização deste trabalho.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>O Sistema U-Gd-O.....</b>	<b>11</b>
<b>2.2</b>	<b>A Estrutura Cristalina do Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>24</b>
<b>2.3</b>	<b>A Estrutura Cristalina do UO<sub>2</sub>.....</b>	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>A Moagem de Alta energia.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5</b>	<b>O Método Rietveld.....</b>	<b>46</b>
<b>2.6</b>	<b>O Programa Fullprof .....</b>	<b>51</b>
<b>3</b>	<b>Descrição Experimental.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação das Amostras.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2</b>	<b>Técnicas de Análise.....</b>	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>Resultados.....</b>	<b>60</b>
<b>5</b>	<b>Análise e Discussão.....</b>	<b>75</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>86</b>

# Capítulo 1

## Introdução

No Brasil, a principal fonte de energia vem das usinas hidroelétricas, que transformam as energias cinética e potencial das correntes de água em energia elétrica [1]. No entanto, o uso da energia nuclear vem constantemente ganhando espaço não apenas no Brasil, mas, principalmente, na Europa e na América do Norte, devido à existência de muitas vantagens econômicas e ambientais.

As usinas hidroelétricas trazem alguns danos ao meio ambiente devido a desvios de correnteza, alagamento de áreas naturais e outros fatores ecológicos. Como os fatores acima não estão envolvidos no uso da energia nuclear, os danos causados ao meio ambiente, em comparação com a energia hidroelétrica, são mínimos. Além disso, seu potencial energético é incomparavelmente maior, pois uma única pastilha de  $\text{UO}_2$  enriquecido com 3,5% de  $^{235}\text{U}$  pode produzir energia equivalente a 3 barris de petróleo, 1 tonelada de carvão, 2,5 toneladas de lenha e 570 metros cúbicos de gás natural, como mostrado na Figura 1.1 [2].

De acordo com a Agência Internacional de Energia Nuclear (IAEA), existem aproximadamente 450 usinas nucleares em operação no mundo. No Brasil há duas em operação (Angra I e Angra II) e uma terceira em construção (Angra III).

O Brasil é um dos poucos países do mundo a dominar todo o processo de fabricação do combustível para usinas nucleares [3]. Os reatores existentes em Angra I e II, são do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*), pois contém água sob alta pressão. O urânio, enriquecido a cerca de 3,2% em  $^{235}\text{U}$ , ou melhor, o dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ), é

colocado na forma de pastilhas de 1 cm de diâmetro dentro de tubos (varetas) de 4 m de comprimento, feitos de uma liga especial de zircônio, denominada *zircalloy* [4].



Figura 1.1: Equivalência energética de uma pastilha de urânio sinterizado, onde a urânio foi enriquecida a 3,5%, relativamente a outras fontes de energia [2].

No entanto, há décadas, pastilhas de  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  vêm sendo preferencialmente usadas como combustível nuclear em reatores de água leve e pesada. Neste composto, a adição do “veneno queimável”, o gadolínio, é usada para moderar o excesso de reatividade no início da vida do reator, a fim de controlar a reação em cadeia e estender o ciclo de queima do combustível nuclear em questão. Ou seja, o objetivo é aumentar a eficiência do composto  $\text{UO}_2$  no processo de reação nuclear.



Devido à importância da geração de energia nuclear, os métodos e processos de fabricação dos compostos  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  têm sido amplamente estudados, a fim de se obter uma melhora contínua nas propriedades do combustível nuclear.

Vale ressaltar que as pastilhas de  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  utilizadas nas usinas são preparadas apenas usando a mistura simples dos precursores. Estas são mais difíceis de produzir do que as de  $\text{UO}_2$  porque podem apresentar um tamanho de partícula menor e uma distribuição não-homogênea de gadolínio, quando preparadas sob as mesmas condições [5]. Estas características são deletérias para a queima controlada do combustível.

O Centro Tecnológico da Marinha em IPERÓ-SP (CTM – ARAMAR) vem, há anos, desenvolvendo e fabricando o combustível nuclear  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  para reatores do tipo PWR. O produto desenvolvido será fornecido futuramente pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil), para as plantas de Angra I e Angra II quando for repassada a tecnologia desenvolvida no CTM para aquela estatal. O grupo de Materiais do DFI/UEM vem participando das atividades de caracterização deste combustível nuclear fabricado, até então, em escala piloto.

Neste trabalho, desenvolvido em parceria com o Centro Tecnológico da Marinha (CTM - ARAMAR), que disponibilizou parte de sua infra-estrutura física e de pessoal técnico na preparação e caracterização dos materiais aqui estudados, propôs-se uma alteração na rota de preparação das pastilhas. Introduziu-se uma etapa de moagem de alta energia em moinho de bolas dos pós de  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , previamente ao processo de sinterização, visando a redução do tamanho de partícula à escala nanométrica e uma pré-síntese da solução sólida  $(\text{U, Gd})\text{O}_2$ .

Assim, esta pesquisa tem como meta contribuir para o melhoramento de propriedades físicas e químicas do combustível nuclear  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  e para a redução

dos custos operacionais envolvidos na produção do mesmo. Os resultados esperados permitirão aperfeiçoar a produção do combustível utilizado na geração de energia elétrica pelo setor eletronuclear. Tecnicamente, o objetivo é minimizar o tempo e a temperatura do tratamento térmico ordinariamente conduzido para sinterização das pastilhas de  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  produzindo, com menores custos, um material mais homogêneo do que aquele atualmente obtido. O objetivo de tal procedimento é produzir uma pastilha quimicamente mais homogênea a uma temperatura de tratamento térmico mais baixa e em menor tempo.

Neste sentido, foram preparadas amostras com diferentes concentrações de gadolínia em urânio, submetidas à moagem de alta energia, por diferentes períodos de tempo. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X, aplicando-se o método Rietveld para análise estrutural e identificação das fases. Foram feitas análises de termogravimetria (TG) e análise termo-diferencial (DTA) exclusivamente para as amostras com maior concentração de gadolínia. De acordo com nosso conhecimento, esse é o primeiro trabalho com amostras sintetizadas por moagem de alta energia.

No próximo capítulo é feita uma revisão bibliográfica, analisando os trabalhos mais significativos previamente publicados sobre o sistema  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  preparado por rotas não-convencionais de processamento. Este capítulo aborda, ainda, fundamentos da moagem de alta energia em moinhos de bolas.

No capítulo 3, é feito um detalhamento sobre o procedimento experimental e as técnicas de caracterização, relacionado à produção e caracterização das amostras.

O quarto capítulo é destinado à exposição dos resultados experimentais e o quinto capítulo, à discussão dos resultados obtidos.

As conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 6.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 – O Sistema U – Gd – O.

Song *et al.* [5] prensaram e sintetizaram pós de  $\text{UO}_2$  e  $\text{UO}_2\text{-10wt\%Gd}_2\text{O}_3$  (wt%=porcentagem em peso), sob atmosferas redutora e oxidante. Os pós compactados foram aquecidos em  $1680^\circ\text{C}$  em uma rampa de 4 horas, sob as atmosferas citadas.

A figura 2.1 mostra a mudança de comprimento de pastilhas de  $\text{UO}_2\text{-10wt\%Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{UO}_2$ , em função da temperatura e da atmosfera de síntese.

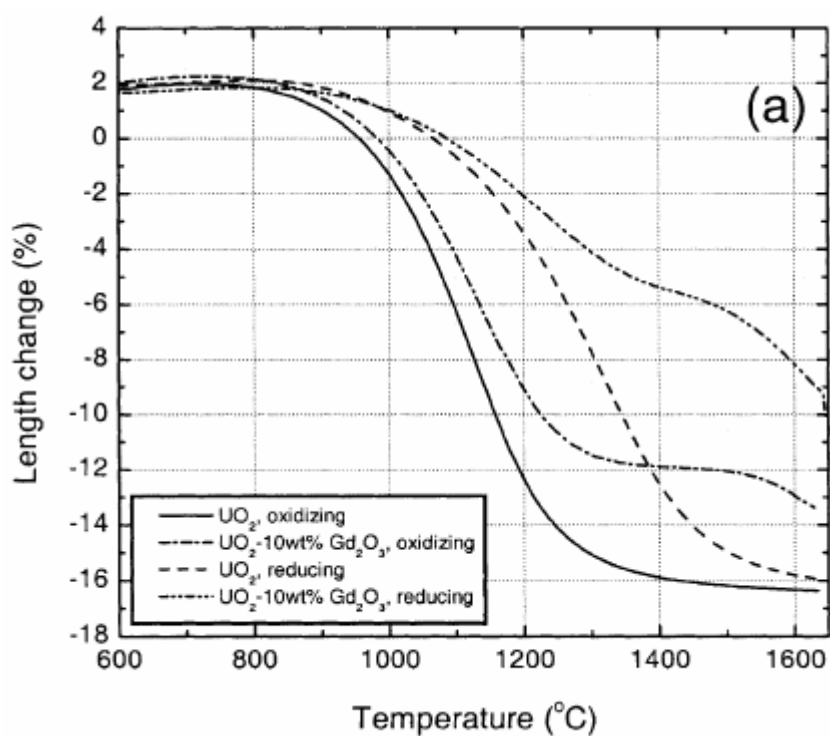


Figura 2.1: Curva da densificação dos sistemas  $\text{UO}_2$  e  $\text{UO}_2\text{-10wt\%Gd}_2\text{O}_3$  em atmosferas oxidante e redutora [5].

Os autores observam que na atmosfera redutora a densificação do  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  progride mais lentamente do que do  $\text{UO}_2$ . A diferença na densificação aumenta gradualmente na faixa de temperatura de 1000-1300°C, com uma diferença maior entre 1300°C-1500°C por que a densificação dos compactos  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  é notadamente retardada. Acima de 1500°C a densificação inicia-se novamente.

Em atmosfera oxidante, a densificação do  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  progride em uma menor extensão do que a do composto  $\text{UO}_2$ . O retardo da densificação sob uma atmosfera oxidante é verificado próximo da mesma faixa de temperatura no qual foi encontrada na atmosfera redutora. Entretanto, ocorre um encolhimento de aproximadamente 12% sob uma atmosfera oxidante e um encolhimento de 4-6% sob atmosfera redutora.

Na figura 2.2(a) e 2.2(b) mostram-se os padrões de difração de raios-X em atmosferas redutora e oxidante, respectivamente, e em várias temperaturas de tratamentos térmicos.

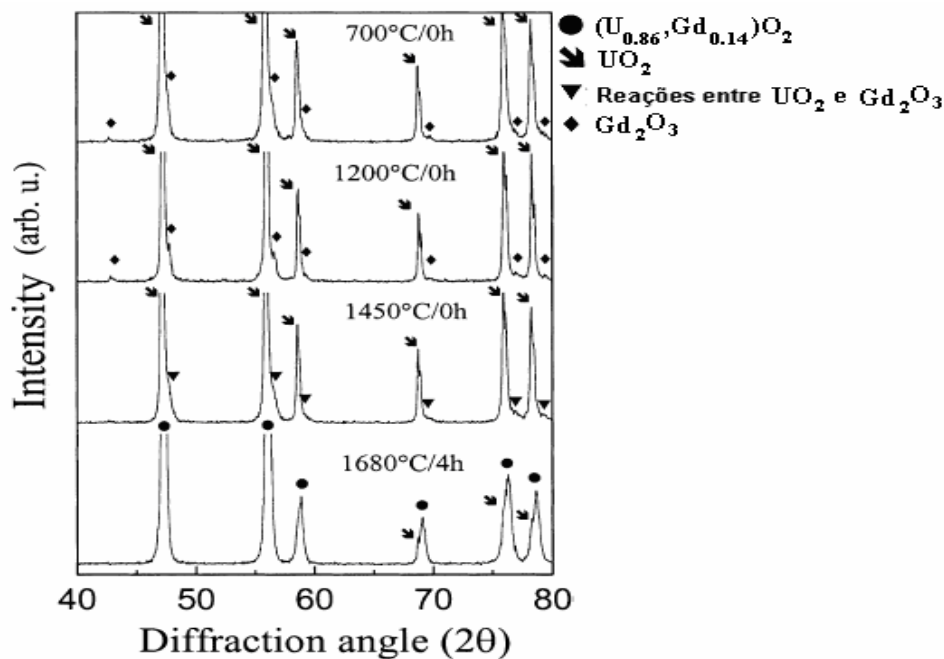


Figura 2.2(a): Difrátogramas de raios-X das pastilhas de  $\text{UO}_2\text{-10wt\%Gd}_2\text{O}_3$ , tratadas em atmosfera de hidrogênio [5].

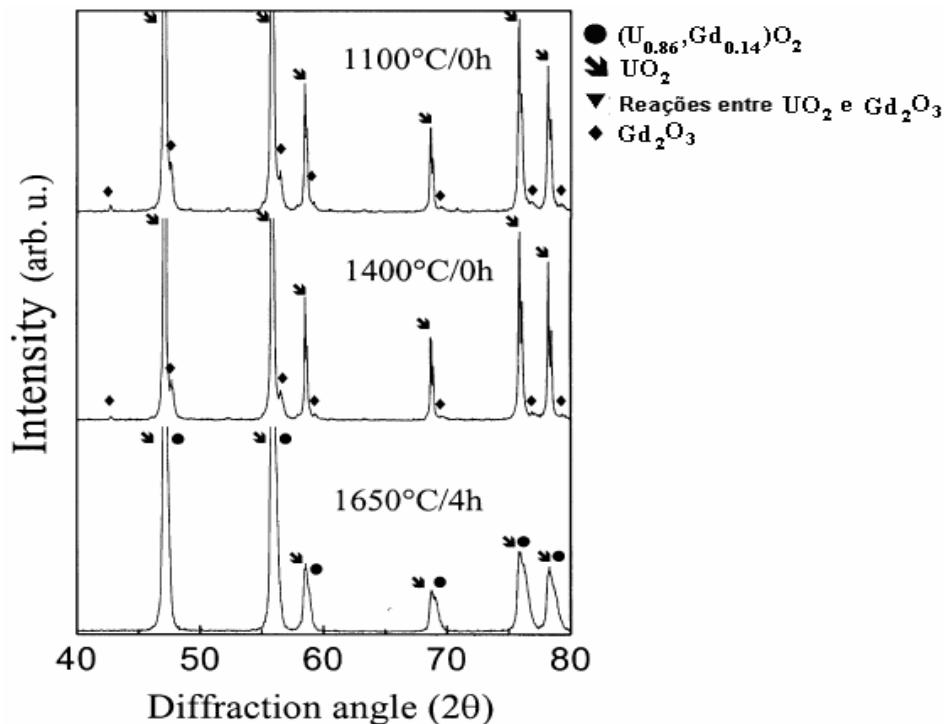


Figura 2.2(b): Difractogramas de raios-X das pastilhas de  $\text{UO}_2\text{-10wt\%Gd}_2\text{O}_3$ , tratadas em atmosfera de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  [5].

Na figura 2.2(a) verifica-se que ambas as fases,  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , remanescem até  $1200^\circ\text{C}$ . Em  $1450^\circ\text{C}$  a fase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  desaparece e outra fase se forma devido a reações entre  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Em  $1680^\circ\text{C}$  por 4 horas, é encontrada a fase  $(\text{U},\text{Gd})\text{O}_2$  com forte presença e a fase  $\text{UO}_2$  em menor quantidade, sugerindo que a solução sólida a que corresponde o  $\text{UO}_2\text{-10wt\%Gd}_2\text{O}_3$  ainda não está formada completamente.

Na figura 2.2(b), percebe-se que as fases  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  remanescem até  $1100^\circ\text{C}$  e que a intensidade da fase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  é levemente reduzida em  $1400^\circ\text{C}$ . Em  $1650^\circ\text{C}$  por 4 horas ambas as fases  $(\text{U},\text{Gd})\text{O}_2$  e  $\text{UO}_2$  são encontradas em frações comparáveis, sugerindo mais uma vez que uma completa solução sólida ainda não está formada.

Os autores também concluem que o  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  não formam uma solução sólida completa seja sob atmosfera oxidante ou redutora. Sugerem que a difusão dos íons de  $\text{Gd}^{3+}$  dentro do  $\text{UO}_2$  é muito mais favorável no sentido de formar uma solução sólida  $(\text{U},\text{Gd})\text{O}_2$  do que a difusão reversa. Também é reportado no trabalho que a curva

da densificação e a análise de fases indicou que o atraso da densificação ocorre junto com a formação de  $(U, Gd)O_2$ , sob ambas as atmosferas, na faixa de temperatura de 1300-1500°C.

Miyake *et al.* [6] prepararam pelo método de co-precipitação amostras de combustível nuclear de  $UO_2$  com gadolínio, comparando os padrões de difrações de raios-X destas com os de misturas mecânicas. Uma medida de ressonância de spin eletrônico (ESR) mostrou que o método de co-precipitação tem uma vantagem sobre o método de mistura mecânica do ponto de vista da homogeneidade do gadolínio na solução sólida.

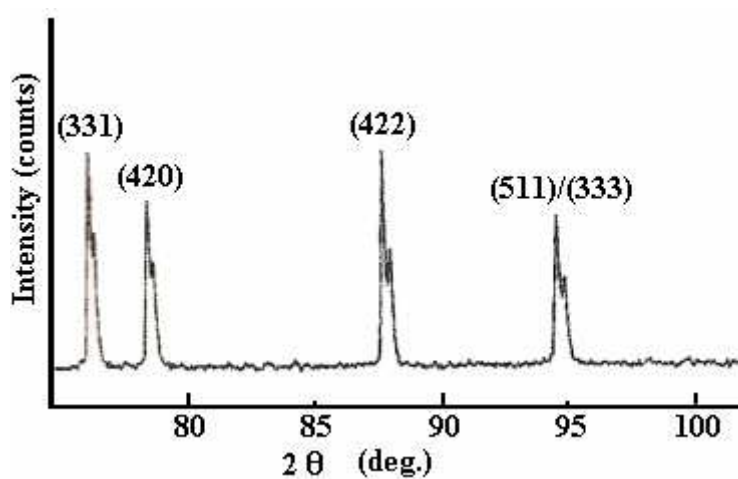


Figura 2.3: Difratoograma de raios-X de uma amostra de  $U_{0.88}Gd_{0.12}O_2$  preparada pelo método de co-precipitação, após tratamento térmico de 1673 K por 5 horas em atmosfera de hidrogênio [6].

Os autores observam que a amostra  $U_{0.88}Gd_{0.12}O_2$  obtida pelo método de co-precipitação (figura 2.3), mostra uma alta homogeneidade na distribuição de gadolínio e um alto grau de cristalinidade após o aquecimento em 1673K, por 5 horas, em uma

atmosfera de hidrogênio. As misturas mecânicas não apresentam alta cristalinidade (ver figura 2.4), a não ser quando aquecidas em 1673K por 48 horas, mesmo para baixas concentrações de gadolínio.

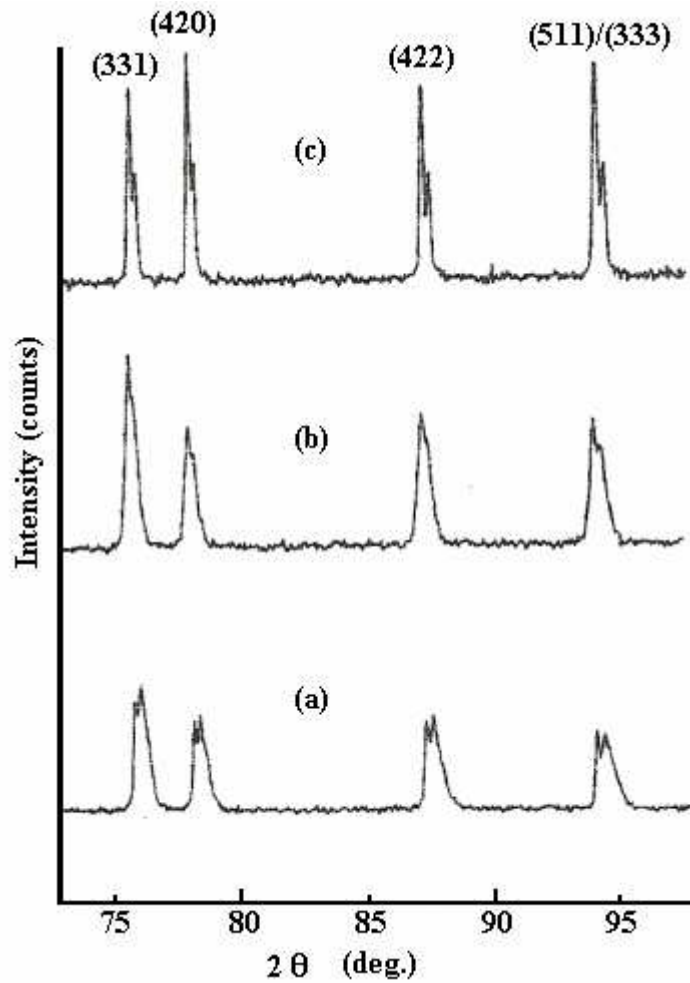


Figura 2.4: Difratoogramas de raios-X da mistura mecânica  $U_{0.95}Gd_{0.05}O_2$  após tratamento térmico em 1673 K em atmosfera de hidrogênio. Por 5 h (a), por 22 h (b) e por 48 h (c) [6].

Gündüz *et al.* [7] produziram pequenos precipitados de  $UO_2$  e  $UO_2-8\%Gd_2O_3$  pelo processo sol-gel, a partir dos nitratos de urânio e de gadolínio. Foram estudadas as

distribuições de tamanho e volume de poros usando uma mistura de gases redutores com 50% de H<sub>2</sub> e 50% de N<sub>2</sub> no tratamento térmico.

Na figura 2.5 está a curva do volume cumulativo de poros *versus* o tamanho de poros das partículas de UO<sub>2</sub> em temperaturas de redução de 873 K e 1073 K. Os autores afirmam que a alta temperatura de redução causa uma mudança no diâmetro médio do microporo (de 800 nm para 1000 nm).

Já na figura 2.6, é apresentado um gráfico similar, só que para microesferas de UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidas em 1073 K. Verifica-se que o volume cumulativo de poros é maior para UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do que para apenas UO<sub>2</sub> (0,400 cm<sup>3</sup>/g e 0,275 cm<sup>3</sup>/g respectivamente), enquanto que os diâmetros médios dos microporos são praticamente da mesma ordem (950 nm contra 1000 nm). Isto pode ser atribuído ao efeito do retardamento no UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzido pelo gadolínio na síntese das microesferas do UO<sub>2</sub>.

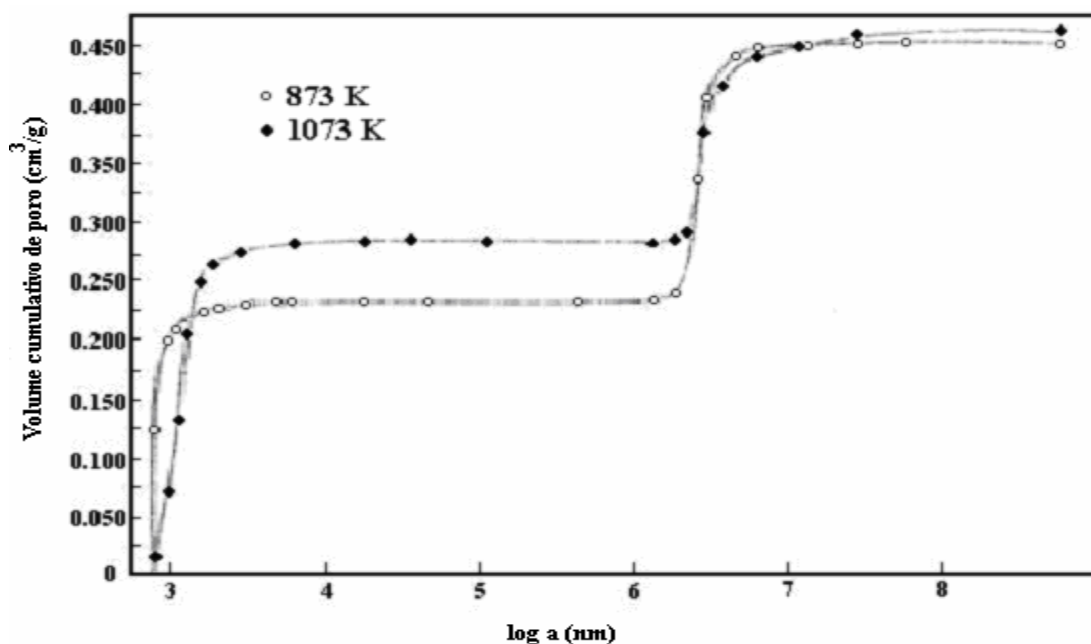


Figura 2.5: Distribuição de tamanho de poro das partículas de UO<sub>2</sub>, onde a = diâmetro de poro [7].



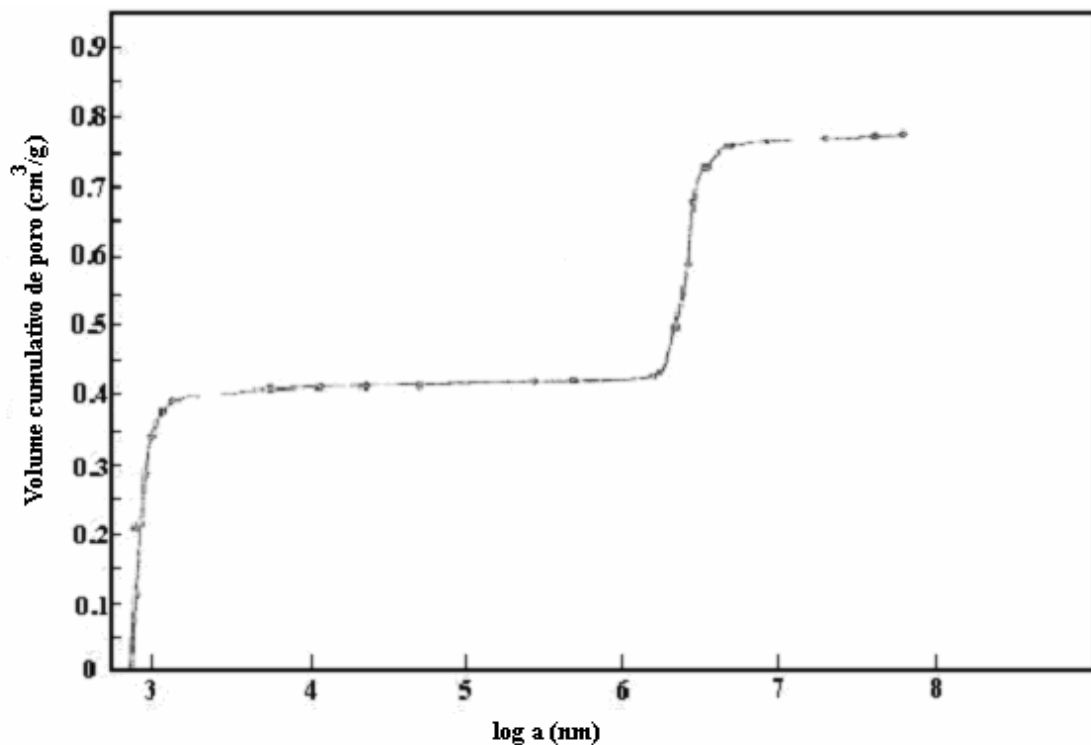


Figura 2.6: Distribuição de tamanho de poros das partículas  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  tratado em 1073 K, onde  $a$  = diâmetro de poro [7].

Na figura 2.7, verifica-se que o efeito de retardo no  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  torna-se muito mais pronunciado em 1773 K. O diâmetro médio do microporo também não parece aumentar apreciavelmente para amostras de  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  enquanto aumenta significativamente de  $\sim 1400$  nm para amostras de  $\text{UO}_2$ .

Os autores também caracterizaram por difração de raios-X as amostras sintetizadas em 1773 K e observaram que não houve nenhuma separação de fase devido à adição de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . No entanto, uma diminuição no parâmetro de rede da solução sólida de  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  foi observada. Provavelmente, essa diminuição do parâmetro de rede seja devido ao átomo do gadolínio que é menor do que do urânio.

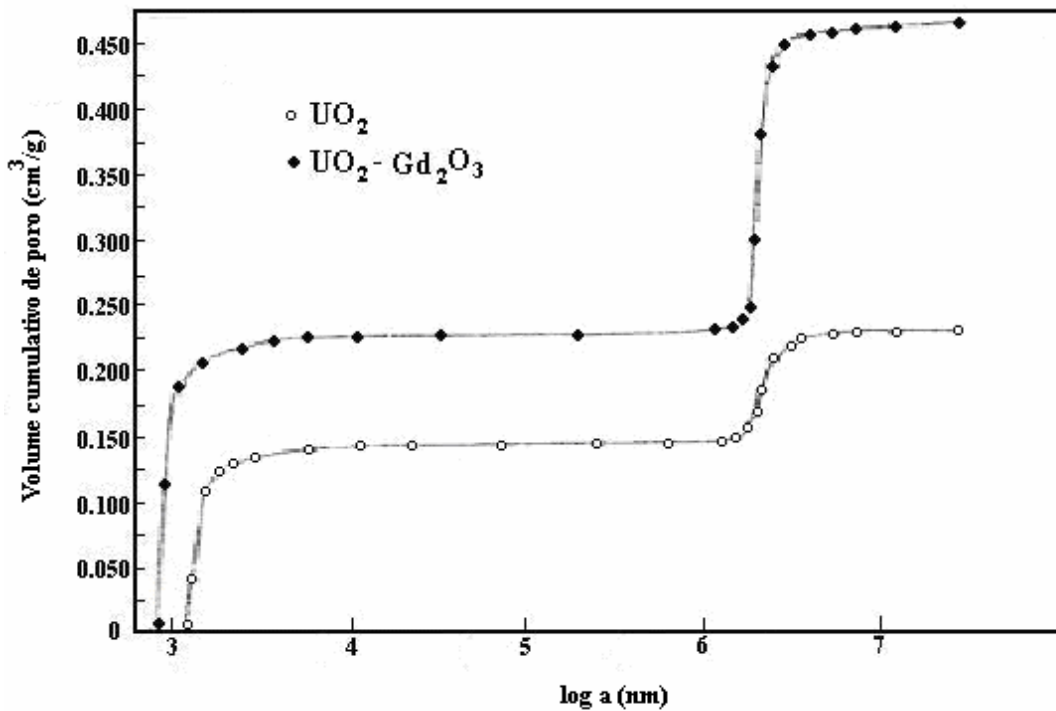


Figura 2.7: Distribuição de tamanho de poros das partículas UO<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizadas na temperatura de 1773 K, onde a = diâmetro de poro [7].

Fukushima *et al.* [8] prensaram e sinterizaram pastilhas de UO<sub>2</sub>-X%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com X = 0, 1.5, 3, 6, 9, 12 e 15 mol%, utilizando o método de co-precipitação para preparar o composto. Essas pastilhas foram sintetizadas a 2023 K em atmosfera da mistura Argônio / 8% Hidrogênio, por 4 horas.

Os autores realizaram medidas de difração de raios-X, observando que os padrões de todas as amostras mostraram apenas uma fase simples, com a estrutura da fluorita. Mesmo em altos ângulos, os picos de difração mostraram-se bem resolvidos em K<sub>α1</sub> e K<sub>α2</sub>, indicando claramente a formação de solução sólida bem cristalizada.

A figura 2.8 mostra os parâmetros de rede da solução sólida (U, Gd)O<sub>2</sub> para várias concentrações de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, revelando que, à medida que a concentração de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta, ocorre uma diminuição no parâmetro de rede. Observe-se que os círculos são resultados obtidos por Fukushima *et al.* [8], embora a linha tracejada foi proposta por Wada *et al.* [9]. Também foi reportada por Fukushima *et al.* [8] que a condutividade térmica diminui gradualmente com o aumento da concentração de gadolínio. Características dos materiais sinterizados estão apresentadas na tabela 1.

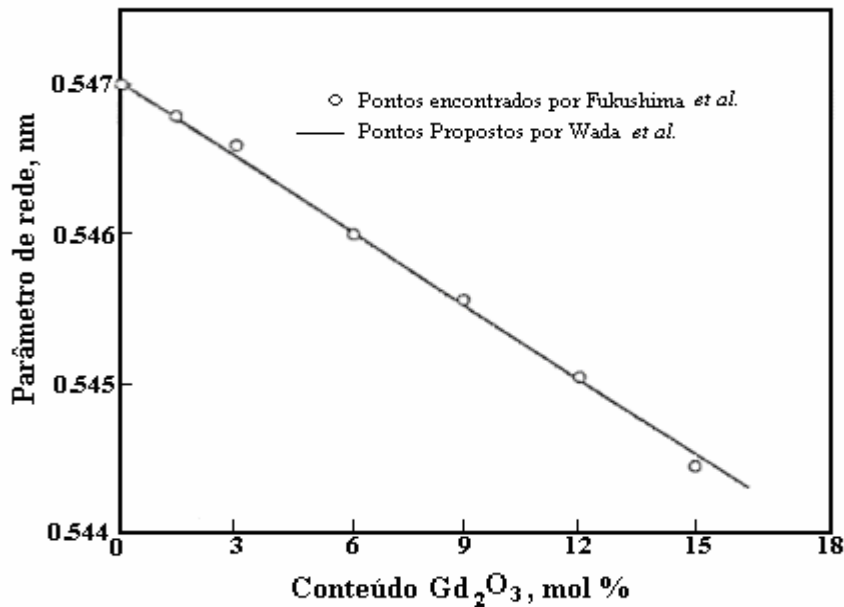


Figura 2.8: Parâmetro de rede da solução sólida (U, Gd)O<sub>2</sub> em função do conteúdo inicial de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8].

**Tabela 1** - Resultados da análise química e da difração de raios-X, e as densidades das soluções sólidas sinterizadas de (U, Gd)O<sub>2</sub>

Analisado		Calculado	Fase	Parâmetro de rede (nm)	Densidade Vol. (x 10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	%TD
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		O/(U + Gd)				
(mol%)	(wt%)					
0	0	2.000	fcc	0.54704	10.46	95.4
1.47	0.99	1.998	fcc	0.54673	10.43	95.8
2.99	2.03	1.997	fcc	0.54660	10.37	95.3
5.92	4.04	2.000	fcc	0.54603	10.21	94.5
8.85	6.03	2.002	fcc	0.54560	10.17	94.7
11.65	8.10	2.003	fcc	0.54508	10.21	95.7
14.72	10.33	1.998	fcc	0.54452	10.15	95.9

fcc = Cúbica de face centrada  
TD = Densidade teórica

Riella *et al.*[10] preparam soluções sólidas de  $\text{UO}_2$  com a adição de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  entre 5 e 10 % por 3 métodos diferentes. Um deles foi partindo da mistura mecânica de ambos os pós cerâmicos, e os outros foram a co-precipitação por ADU (Ammonium Diuranate Uranyl) e AUC (Ammonium Uranyl Carbonate).

Na figura 2.9 são mostrados os difratogramas de raios-X dos pós de  $\text{UO}_2$  contendo 7,5wt% de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , preparados pelos 3 diferentes métodos.

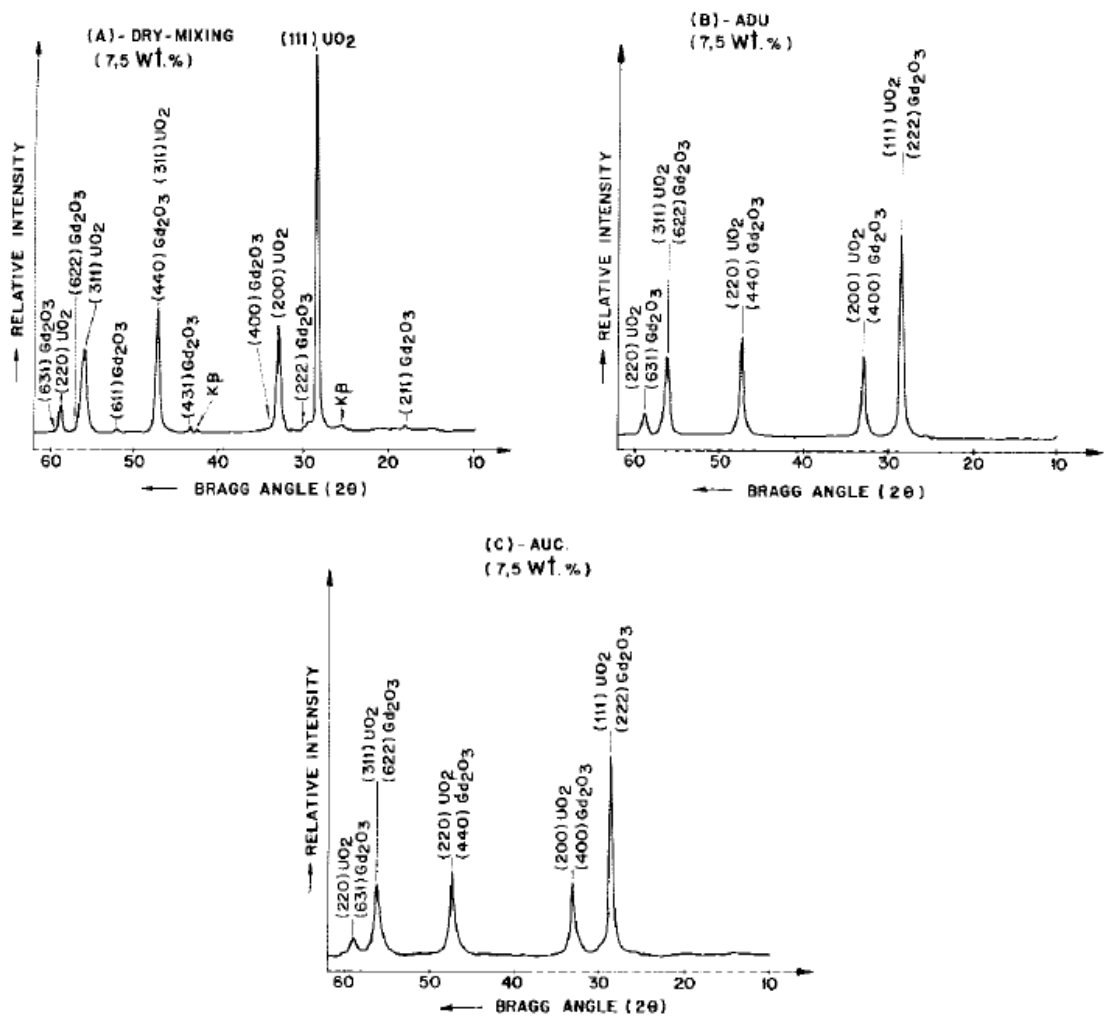


Fig 2.9: Difratogramas de raios-X dos pós  $\text{UO}_2$  contendo 7,5wt% de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : (a) mistura mecânica, (b) co-precipitação ADU, (c) co-precipitação AUC [10].

Os autores observam que a partir da mistura mecânica, a fase bcc é detectada. Além do mais, pode-se ver que os picos de difração de raios-X das amostras preparadas por ADU e AUC (figuras 2.9(b) e 2.9(c)) são mais largos. Também é observado que uma fração considerável da fase solução sólida com a estrutura da fluorita existe nas amostras dos pós preparadas pelos dois métodos de co-precipitação.

Os difratogramas de raios-X mostram, ainda, que as amostras preparadas por co-precipitação são monofásicas com a estrutura da fluorita e sem nenhuma indicação visível de gadolínio livre. Por outro lado, medidas de microsonda indicaram alguma falta de homogeneidade nas pastilhas obtidas na mistura mecânica. Observa-se, também, que pelos métodos de co-precipitação, os pós de  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  não apresentam nenhum pico do óxido de gadolínio, indicando que o gadolínio foi completamente incorporado dentro da rede do  $\text{UO}_2$ .

Leyva *et al.* [11] prepararam por co-precipitação (ADU) soluções sólidas de (U, Gd) $\text{O}_2$  em pó, com concentrações de Gd/(Gd + U) de 0, 2, 4, 6 e 8% wt. Para efeitos de comparação, foi preparada uma amostra com 8% wt (em peso) Gd/(Gd + U), partindo-se da mistura mecânica. Para ambas as técnicas, as pastilhas verdes foram sinterizadas em uma atmosfera de  $\text{H}_2$ , em  $1700^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ , durante 2 horas.

Na tabela 2 estão dispostos os dados de difração de raios-X resultantes do refinamento Rietveld, e os dados da análise por fluorescência de raios-X das pastilhas obtidas por co-precipitação.

Tabela 2: Resultados obtidos para diferentes concentrações de Gd, pelo refinamento Rietveld e por fluorescência de raios-X [11].

Nominal Gd conc. (wt%) (Gd/Gd + U)	Gd conc. (wt%) (XRF analysis)	Lattice parameter (pm)	Agreement factor $R_{wp}$
0	0	$547.07 \pm 0.01$	10.9
2	$2.10 \pm 0.03$	$546.59 \pm 0.02$	17.1
4	$4.03 \pm 0.04$	$545.98 \pm 0.04$	14.5
6	$6.02 \pm 0.06$	$545.52 \pm 0.04$	15.7
8	$7.88 \pm 0.07$	$545.07 \pm 0.03$	16.0

Os autores observam que com o aumento do teor inicial nominal de gadolínio, o parâmetro de rede diminui. Na tabela 3 estão os resultados da análise Rietveld das pastilhas obtidas para amostras originadas da mistura mecânica.

Tabela 3: Resultados da análise de raios-X das pastilhas obtidas a partir da mistura mecânica [11].

Nominal Gd conc. (wt%) (Gd/Gd + U)	Gd conc. (wt%) (XRD analysis)	Lattice parameter (pm)	Agreement factor $R_{wp}$
8	Phase 1: 0	$547.07 \pm 0.01$	13.6
	Phase 2: 25	$543.08 \pm 0.01$	

Nestas amostras, duas diferentes fases foram identificadas: uma contendo Gadolínio,  $(U, Gd)O_2$  e outra sem nenhum Gadolínio livre, ou seja,  $UO_2$  puro. É observado que na fase com Gadolínio, o parâmetro de rede é significativamente menor, indicando uma difusão de Gadolínio na estrutura da urânica, enquanto que na outra fase não houve incorporação de Gadolínio na rede.

Na figura 2.10 é apresentado o resultado desse refinamento de raios-X, onde observa-se um ajuste consistente com o modelo proposto. Assim, são identificadas as duas fases  $\text{UO}_2$  e  $(\text{U}, \text{Gd})\text{O}_2$ , na amostra originada na mistura mecânica. Para aquela preparada pelo método de co-precipitação é identificada apenas a fase solução sólida  $(\text{U}, \text{Gd})\text{O}_2$ .

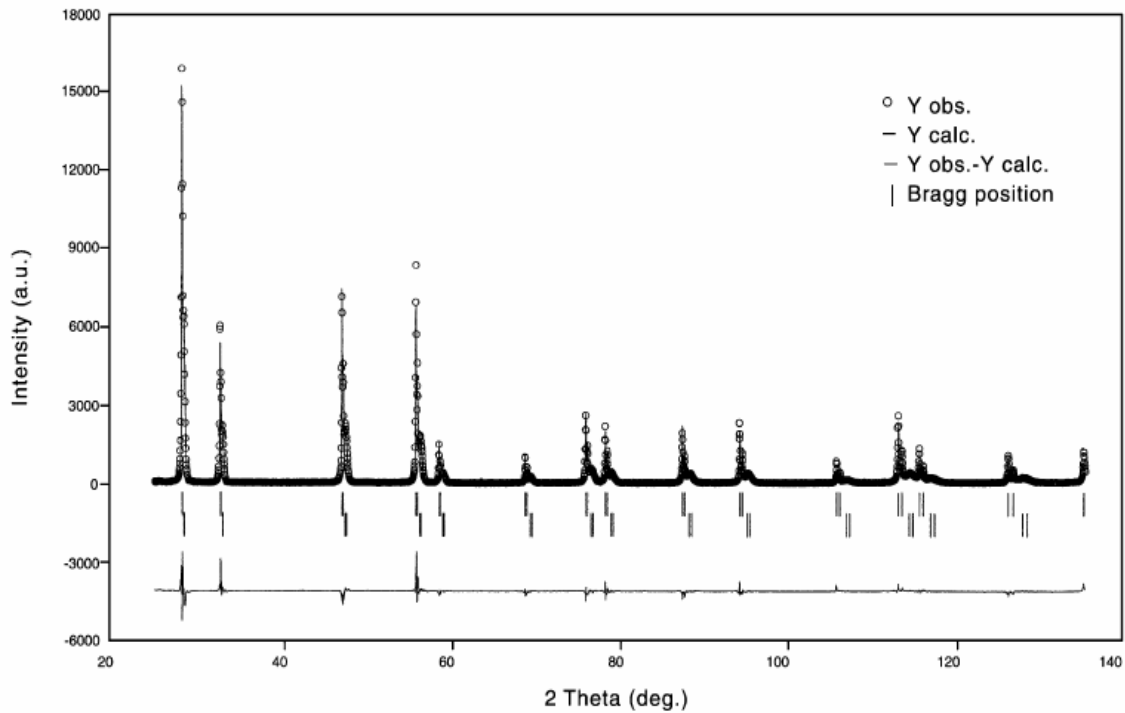


Figura 2.10: Refinamento do difratograma de raios-X da amostra  $(\text{U}, \text{Gd})\text{O}_2$ -8% wt  $[\text{Gd}/(\text{U} + \text{Gd})]$  obtida a partir de mistura mecânica. As pequenas barras na parte inferior da figura correspondem aos picos de duas fases coexistentes. A curva na parte inferior é a diferença entre os dados experimental e a curva proposta pelo modelo teórico [11].

Riella *et al.* [12] prepararam pastilhas do tipo  $\text{UO}_{2+x}$ , com  $X = 0,09, 0,12$  e  $0,17$  e determinaram por difratometria de raios-X, os tamanhos médios de cristalito, os quais são apresentados na tabela 4.

**Tabela 4: Tamanho Médio de Cristalito [12].**

<b>Amostra <math>UO_{2+x}</math></b>	<b>Tamanho Médio do Cristalito (nm)</b>
$UO_{2+0,10}$	65
$UO_{2+0,15}$	70
$UO_{2+0,20}$	75

## **2.2 – A Estrutura Cristalina do $Gd_2O_3$ .**

Os sesquióxidos dos lantanídeos com a fórmula geral  $Ln_2O_3$ , onde  $L_n$  pode ser qualquer terra-rara, são encontrados nas formas cristalinas cúbica, monoclinica e hexagonal.

Na estrutura cristalina cúbica os terras-raras ocupam 2 sítios diferentes, onde cada cátion (que para o nosso caso é o  $Gd^{3+}$ ) é circundado por 6 átomos de oxigênio (aniões), e têm grupo pontual de simetria  $C_2$  e  $S_6$ . Para o sítio  $S_6$ , todas as seis distâncias Ln-O são iguais enquanto que, para o sítio  $C_2$ , essas seis distâncias são subdivididas em três grupos de (2+2+2), onde cada grupo de 2 possui suas distâncias iguais, mas diferentes dos outros grupos de 2. A razão entre os sítios é de 1:3 e a célula unitária possui 16 fórmulas unitárias, ou seja, existem 8 átomos de gadolínio no sítio  $S_6$  e 24 átomos nos sítios de simetria  $C_2$  [13]. A distância média Gd-O é aproximadamente a mesma para os sítios  $C_2$  e  $S_6$  [14].

Na estrutura cristalina monoclinica, os terras-raras ocupam 3 sítios diferentes, onde todos os grupos de simetria são os mesmos, ou seja,  $C_s$ , com o gadolínio sendo



circundado por 7 oxigênios. Dessas 7 distâncias Gd-O, 6 são iguais e 1 é diferente, o que é representado como (6+1). Apesar de terem 3 sítios de mesmo grupo de simetria, o que se diferencia são as distâncias Gd-O para cada sítio [14].

Na estrutura cristalina hexagonal, os terras-raras têm apenas um sítio com grupo de simetria  $C_{3v}$ , onde o gadolínio está circundado por 7 oxigênios. Dessas 7 distâncias, 3 oxigênios têm as mesmas distâncias do gadolínio, outro oxigênio apresenta uma distância Gd-O particular e os outros 3 oxigênios tem distâncias Gd-O iguais, mas diferente dos primeiros 3 átomos de oxigênios mencionados acima, ou seja, uma representação melhor seria (3+1+3) [14].

A estrutura cristalina do  $Gd_2O_3$  utilizada em nossas amostras é cúbica de grupo espacial  $Ia\bar{3}$ , com o parâmetro de rede de  $10.818\text{\AA}$  [15]. Na figura 2.11, representa-se a estrutura da  $Gd_2O_3$ .

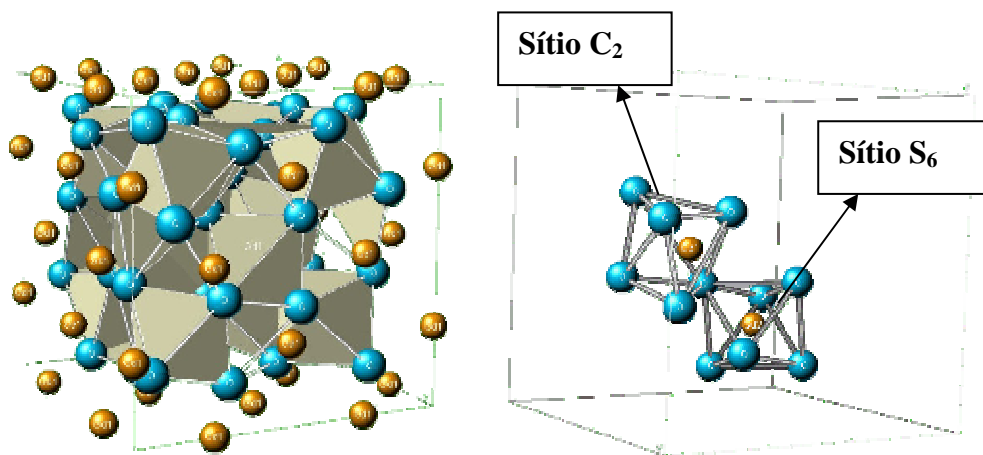


Figura 2.11: Célula unitária do  $Gd_2O_3$ , com  $S_6$  sendo um sítio não-distorcido e  $C_2$  o sítio distorcido, com relação à simetria cúbica [3].

### 2.3 – A Estrutura Cristalina do $\text{UO}_2$ .

A estrutura cristalina do  $\text{UO}_2$  é do tipo fluorita (fcc), ou seja, cúbica de face centrada, com um parâmetro de rede de  $5.4682\text{\AA}$  [15]. O grupo espacial do  $\text{UO}_2$  é o  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Em uma solução sólida urânia-gadolínia, o parâmetro de rede ( $a$ ) é diminuído com o aumento da concentração de gadolínio [11]. Como os átomos do oxigênio (cátions) ocupam sítios cúbicos, o átomo do urânio fica circundado por 8 átomos de oxigênio. Os íons de urânio ocupam as posições dos cantos e nos centros das faces do cubo e os íons do oxigênio estão situados como um tetraedro dentro da estrutura do urânio. Cada íon do urânio é rodeado por 8 íons de oxigênio e cada íon de oxigênio é coordenado com 4 íons de urânio [16]. Na figura 2.12 está representada a célula unitária do  $\text{UO}_2$ .

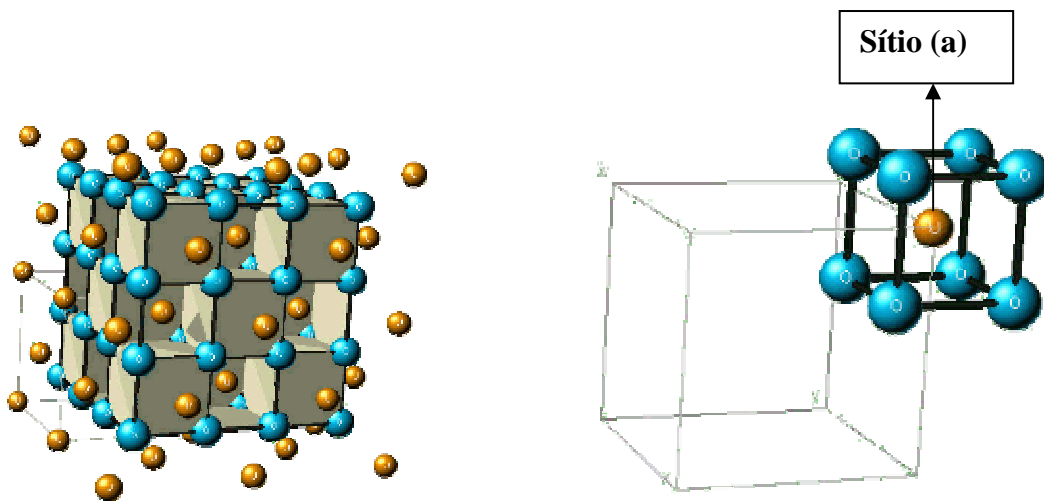


Figura 2.12: Célula unitária da urânia [3].

Os 4 íons do urânio estão nas seguintes posições: (0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0) e os 8 íons do oxigênio estão em: (1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4); (3/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 1/4); (1/4, 1/4, 3/4).

Algumas propriedades físicas importantes da urânio são as seguintes [16]:

- Ponto de fusão  $\rightarrow 2870\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Resistividade elétrica  $\rightarrow 10^{-4}\ \Omega/\text{cm}$
- Micro-dureza  $\rightarrow 600\ \text{kg}/\text{mm}^2$
- Condutividade Térmica  $\rightarrow 0,018\ \text{cal}/\text{cm}$
- Coeficiente de expansão térmica  $\rightarrow 11,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

## 2.4 – A Moagem de Alta Energia

*Mechanical alloying* (MA) é um método de processamento de pó, desenvolvido por volta do ano de 1966, por John Benjamin *et al.* (do laboratório de pesquisa Paul D. Merica da International Nickel Company (INCO)), que permite a produção de materiais homogêneos, começando da combinação elementar de misturas de pós. O processo envolve, no estado sólido, repetidas soldas, fraturas e re-soldas das partículas do pó, em um moinho de bolas de alta energia.

MA foi desenvolvido para produzir superligas (*superalloy*) de base-níquel, para aplicações em turbinas de gás. Em geral, consiste em uma técnica de moinho de bolas de alta energia e tem sido explorada para produzir uma variedade de materiais úteis no sentido comercial e científico. Problemas indesejáveis de contaminação de pó,

freqüentemente são detectados e analisados por pesquisadores de materiais, que sugerem métodos para evitar ou minimizar isto, contribuindo para a melhora das propriedades e desempenho dos materiais. Melhoras significativas em propriedades mecânicas, químicas e físicas tem sido alcançadas através de modificações químicas e métodos convencionais de processamento térmico, mecânico e termoquímico. Dessa forma, a crescente demanda para materiais “estáveis em altas temperaturas, mais fortes, mais duros e mais leves” que os tradicionais, têm levado ao *design* e desenvolvimento de materiais avançados.

Materiais avançados são aqueles que em primeira consideração são levados à síntese e controle de estrutura sistemática dos materiais a fim de melhorar um conjunto preciso de propriedades para aplicações demandadas [17]. Atualmente é reconhecido que a estrutura e constituição de materiais avançados podem ser melhores controladas processando-os sob condições de não-equilíbrio [18]. Entre muitos destes processos estão em uso comercial as solidificações rápidas de estado líquido [19, 20], *mechanical alloying* [21, 22, 23, 24, 25], o processamento a plasma [18, 26], e a deposição de vapor [18, 27], os quais têm recebido muita atenção dos pesquisadores da área de materiais. O objetivo central em todas as técnicas é sintetizar materiais em um estado de não-equilíbrio por “energização” (levando o material a altas temperaturas) e o “quenching” (resfriamento rápido), (figura 2.13). A energização envolve levar o material a um estado de equilíbrio metaestável, através de alguns processos dinâmicos externos como, por exemplo, fusão direta, evaporação, irradiação, aplicação de pressão ou armazenamento de energia mecânica através da deformação plástica [28]. A energização pode, em geral, envolver também uma possível mudança do estado sólido para líquido ou gás. O material é então resfriado em um estado configuracionalmente “congelado”, o qual pode

então ser usado como um precursor para obter a constituição química e/ou microestrutura desejada pelo subsequente tratamento térmico/processamento.

A habilidade das diferentes técnicas de processamento para sintetizar estruturas metaestáveis pode ser convenientemente avaliada através da medida ou da estimativa da distância de equilíbrio, i.e., a máxima energia que pode ser armazenada além daquela da estrutura de equilíbrio/estável.

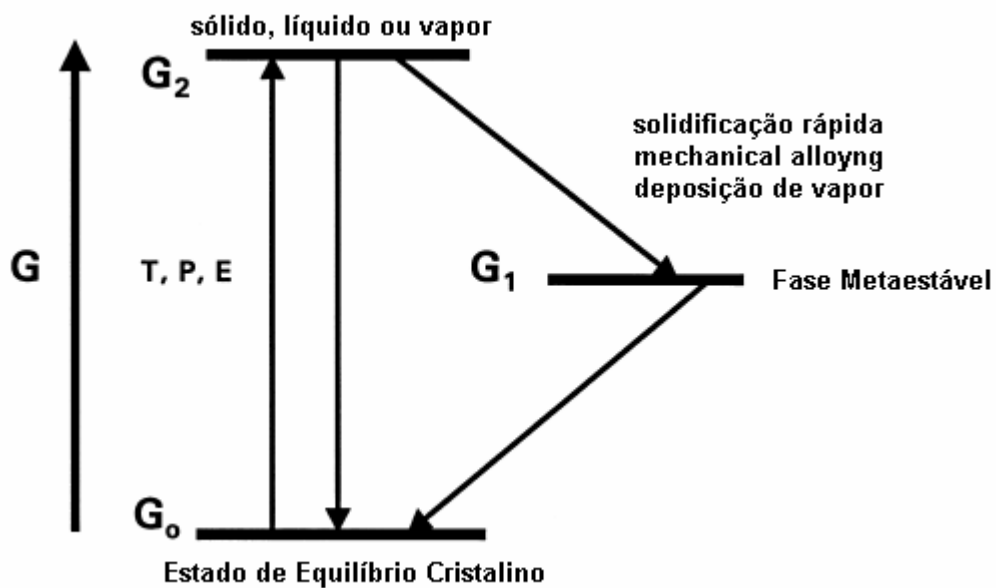


Figura 2.13 – Conceitos básicos de “energização e resfriamento” para sintetizar materiais em equilíbrio metaestáveis [29], onde  $T$ ,  $P$ ,  $E$  e  $G$  são a temperatura, pressão, energia e a energia livre de gibbs, respectivamente.

Isto foi feito por diferentes grupos para diferentes técnicas de processamentos de não-equilíbrio [26, 28, 30, 31, 32]. As técnicas de deposição por vapor e implantação de íons têm desvios grandes do equilíbrio (ou taxa de resfriamento efetivo). Entretanto,

MA é uma técnica que leva o material processado muito mais longe do equilíbrio do que, por exemplo, a solidificação rápida, a qual tem mostrado ter um grande potencial no desenvolvimento de materiais de não-equilíbrio [18, 19, 20]. A tabela 5 resume os desvios calculados para diferentes técnicas de processamento.

**Tabela 5** : Desvios do equilíbrio obtidos em diferentes técnicas de processamento de não-equilíbrio [31, 32]

Técnica	Desvio máximo do equilíbrio (kJ/mol)
Resfriamento do estado sólido	16
Solidificação rápida	24
Mechanical alloying (Fusão mecânica)	30
Irradiação / implantação de íons	30
Condensação a partir do vapor	160

Dois diferentes termos são comumente usados na literatura para descrever o processamento de partículas de pó em moinhos de bolas de alta energia. *mechanical alloying* (MA) descreve o processo em que misturas de pós (de diferentes metais, óxidos ou ligas/compostos) são moídos entre si. Neste processo, estão envolvidas transferências de materiais para se obter uma liga homogênea. Por outro lado, a moagem de pós de composições uniformes (algumas vezes estequiométrica), tais como metais puros, intermetálicos, ou pós *prealloyed* (pré-ligas), onde a transferência de material não é necessária para a homogeneização, vem sendo chamada de *mechanical milling* (MM).

Em uma destruição do ordenamento de longo alcance em intermetálicos para produzir uma fase intermetálica desordenada ou amorfa, o nome *mechanical disordering* (MD) é o mais comumente utilizado [33, 29].

O termo *reaction milling* é usado para o processo de moagem acompanhada por uma reação de estado sólido e Jang *et al.* foram os pioneiros [34]. Neste processo o pó é

moído sem a ajuda de nenhum agente de controle para produzir dispersões finas de óxidos e carbeto em alumínio [35].

A síntese mecanoquímica de materiais é o nome geral dado ao processo de moagem de metais e óxidos envolvendo reações químicas que ocorrem durante a moagem. Estas reações podem ser usadas, por exemplo, para reduzir óxidos e cloretos metálicos para metais puros, ligas e compostos [36].

*Cryomilling* (moagem criogênica) [37] é uma técnica na qual a moagem é conduzida em temperaturas criogênicas.

*Rod milling* (moagem com hastes) é uma técnica que foi desenvolvida no Japão [33], essencialmente para reduzir a contaminação de pós durante o processamento. Nesse caso, as bolas que geralmente são usadas na moagem são substituídas por longas hastes, que rotacionam em um recipiente cilíndrico. De fato, o nível de contaminação de impureza para moagem de haste tem sido relatado ser uma ordem de magnitude menor do que para moinho de bolas [29].

### ***Mechanical Alloying* (MA)<sup>1</sup>**

O processo de MA, freqüentemente traduzido por “fusão mecânica”, tem início com a mistura dos pós-precursores, na proporção correta para se obter a fase desejada, e a deposição destes pós (misturados) no moinho junto com o elemento de moagem (geralmente esferas de aço). Esta mistura é então moída por um tempo necessário para se alcançar um estado estável, ou seja, quando a composição de cada partícula do pó moído é a mesma da proporção dos elementos dos pós inicialmente misturados (fase desejada). O pó moído é então compactado em forma de pastilhas e tratado

---

<sup>1</sup> O termo mecano síntese será escolhido como a mais adequado para a expressão inglesa *mechanical alloying*.

termicamente para obter a microestrutura e as propriedades desejadas. Assim, os componentes importantes do processo de MA são os materiais precursores, o moinho e as variáveis do processo. Na seqüência, serão discutidos os diferentes parâmetros envolvidos tais como, materiais precursores, tipos de moinhos, e variáveis do processo.

### **Materiais Precursores**

Os materiais precursores usados no processo de MA são facilmente encontrados, comercialmente, na forma de pós que possuem tamanhos de partículas na escala de 1 – 200  $\mu\text{m}$ . Mas, o tamanho de partículas dos pós não é um fator crítico, desde que o tamanho seja menor do que o tamanho das bolas utilizadas como meio de moagem. Isto porque o tamanho da partícula do pó diminui exponencialmente com o tempo de moagem e atinge o valor de poucos microns em poucos minutos de moagem. Os pós-precursores se apresentam em amplas categoriais de metais puros, ligas, pré-ligas, óxidos e compostos refratários.

### **Tipos de Moinhos**

Diferentes tipos de moinhos de alta energia são usados para produzir pós “fundidos” mecanicamente. Eles diferem na capacidade volumétrica, na eficiência da moagem e nos opcionais para resfriamento, aquecimento, etc. A seguir, apresenta-se uma breve descrição de alguns modelos de moinhos disponíveis para processos de MA.



## Moinho Vibratório

O moinho vibratório (*shaker*) é uma variedade muito comum entre os moinhos comerciais (figura 2.14(a)), o qual mói aproximadamente de 10 a 20 g de pó por vez. Estes moinhos são fabricados pela SPEX CertPrep (Metuchen, NJ-EUA). A variedade mais comum do moinho possui um vaso de moagem (que contém a amostra e a(s) bola(s) de moagem) que, preso por uma trava, é feito vibrar energeticamente para frente e para trás (movimento de vai e vem), milhares de vezes por minuto. O movimento de sacudir para frente e para trás é combinado com movimentos laterais das extremidades do vaso de moagem. Por causa da amplitude (aproximadamente 5cm) e da velocidade do movimento do vaso de moagem (aproximadamente 1200rpm), as velocidades das bolas são altas (da ordem de 5 m/s) e, conseqüentemente, a força de impacto das bolas também é grande. Portanto, este moinho pode ser considerado de alta energia.

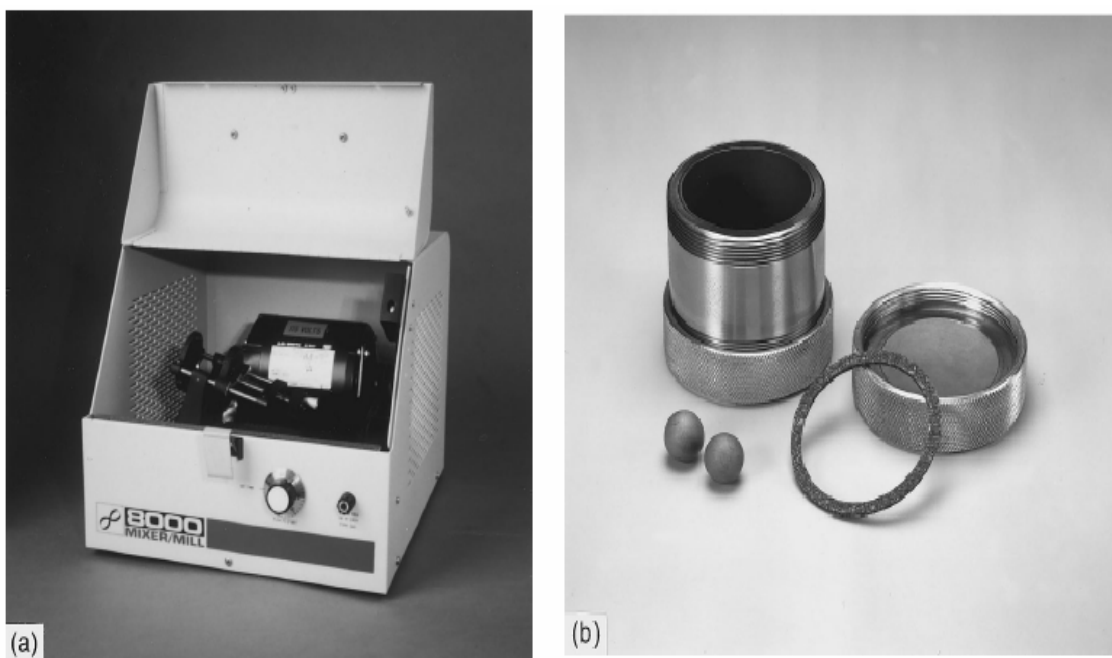


Figura 2.14: (a) Moinho Shaker-Spex 8000, (b) Conjunto de vaso de moagem, tampa e bolinhas [29].

## Moinho Planetário

Outro moinho bastante utilizado em experimentos de MA é o moinho de bolas planetário (associado aos moinhos comerciais Pulverisette), o qual admite até algumas centenas de gramas de pó para serem moídas de uma só vez (figura 2.15(a)). O moinho de bolas planetário possui este nome devido ao movimento do vaso de moagem ser similar ao movimento de um planeta. Ele é arranjado em um disco suporte rotativo e um mecanismo especial faz com que ele gire ao redor de seu próprio eixo. A força centrífuga produzida através da rotação do vaso de moagem ao redor de seu próprio eixo, é aquela produzida pela rotação do disco suportes, atuam ambos, no conteúdo do vaso de moagem (o material a ser moído e as bolas de moagem).

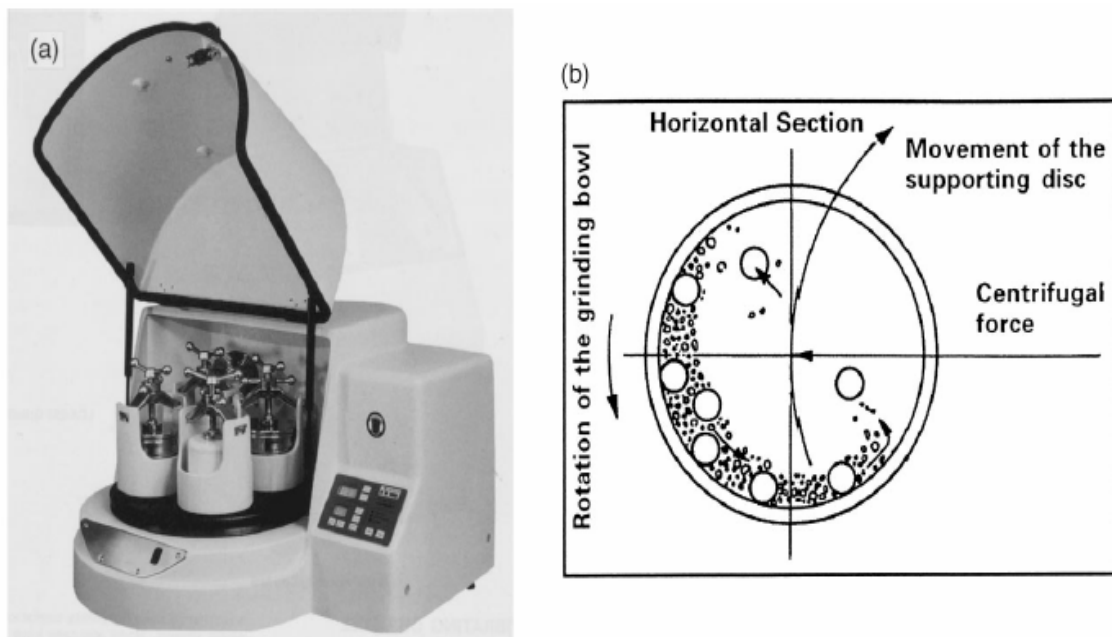


Figura 2.15: (a) Moinho de Bolas Planetário Pulverisette, (b) Dinâmica da Moagem

[29].

Adicionalmente, o vaso gira em translação a uma velocidade angular  $\omega$ , na direção oposta à rotação do vaso [38]. Como o vaso de moagem e o disco de suporte giram em sentidos opostos, as forças centrífugas atuam alternadamente no mesmo sentido e em sentidos opostos. Isto leva as bolas de moagem a se mover na parede interna do vaso de moagem – causando um efeito de fricção, seguido pelo efeito do material sendo moído e das bolas de moagem decolando e viajando livremente no interior do vaso de moagem, e colidindo contra a parede interna oposta – o efeito do impacto (figura 2.15(b)). Em geral existe uma programação de tempo de moagem, da velocidade de rotação e também das pausas, que são de extrema importância para o controle do aquecimento, pois não existe um sistema de refrigeração para o vaso [38].

### **Moinho Attritor**

Um moinho de bolas convencional consiste de um tambor girando na horizontal com pequenas bolas de aço. Diferentemente dos outros tipos de moinhos, no moinho attritor (figura 2.16(a)) o vaso de moagem fica em repouso. Um moinho tipo attritor consiste de um tambor vertical onde se insere o pó junto com as bolas em uma série de hastes dentro dele (figura 2.16(b)). As hastes impulsoras têm movimento de rotação dentro do vaso que fica em repouso. Estas hastes giram a centenas de rotações por minuto, misturando assim as bolas e os pós-precursores. As hastes energizam a carga de bolas, causando redução no tamanho do pó, por causa do impacto entre as bolas, entre as bolas e a parede do vaso e entre as bolas e as hastes.

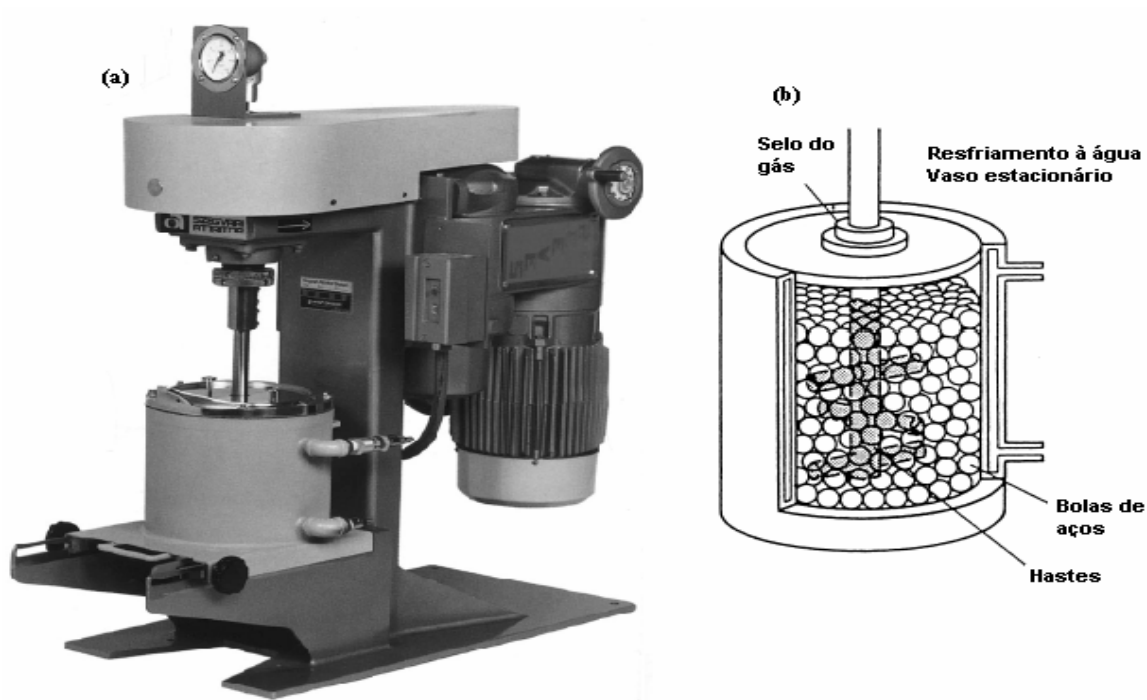


Figura 2.16: (a) Aparelho de Moagem Attritor, (Modelo 1-S), (b) Montagem do Vaso de Moagem, preenchido por bolas de aço [29].

Desta forma, o atrito e o cisalhamento são predominantes neste tipo de moinho. No entanto a eficiência deste tipo de moinho é relativamente baixa, pois com a ação da gravidade, o pó tende a ir para o fundo do vaso de moagem, e pela rotação das hastes, também tendem a se concentrar nas paredes do vaso, deixando limitada a moagem nesses locais, o que implica que o attritor é um moinho de baixa energia. Alguns modelos mais recentes possuem uma curvatura no fundo do vaso para conduzi-rem as bolas e o pó para regiões onde a moagem é mais ativa.

### **Moinho Canhão de Bolas**

No moinho canhão de bolas (figura 2.17), o vaso rotaciona horizontalmente sobre seu eixo de revolução, onde partes das bolas e do pó são arrastadas pelas paredes e cai devido à gravidade [39], ou seja, tanto as bolas quanto o pó escorregam umas sobre as outras, efetuando assim a moagem do pó (figura 2.18).



Figura 2.17: Moinho de bolas tipo “canhão de bolas” para grande capacidade de carga [39].

A combinação destes movimentos provoca choques e atrito entre o pó. O impacto relativo destes movimentos depende da velocidade de rotação e do diâmetro do vaso.



Figura 2.18: Moinho de bolas tipo “canhão de bolas” para média capacidade de carga [39].

## **Moinhos Comerciais**

Moinhos comerciais para MA são muitos maiores em tamanho do que os moinhos descritos acima e podem processar várias centenas de pó por vez. MA para a produção comercial é realizada em moinhos de bolas de até aproximadamente 3000 libras (1250 kg) de capacidade (figura 2.19).

O tempo de moagem diminui com um aumento da energia do moinho. Tem sido relatado que 20 minutos de moagem em um moinho SPEX ou Planetário é equivalente a 20 horas de moagem em um moinho de baixa energia do tipo Invicta BX 920/2 [40].

Em geral, pode-se estimar que um processo que leva apenas alguns minutos em um moinho SPEX ou Planetário pode levar horas em um attritor e alguns dias em um moinho comercial mesmo que os detalhes possam ser diferentes dependendo da eficiência de diferentes moinhos. A figura 2.20 mostra os tempos requeridos para alcançar um tamanho de partícula específico durante a moagem em um moinho de bolas planetário e em um attritor. Pode-se notar que os tempos são da ordem de magnitude menor do que em um attritor [41].



Figura 2.19: Moinho de bolas comercial usado para a produção de MA [29].

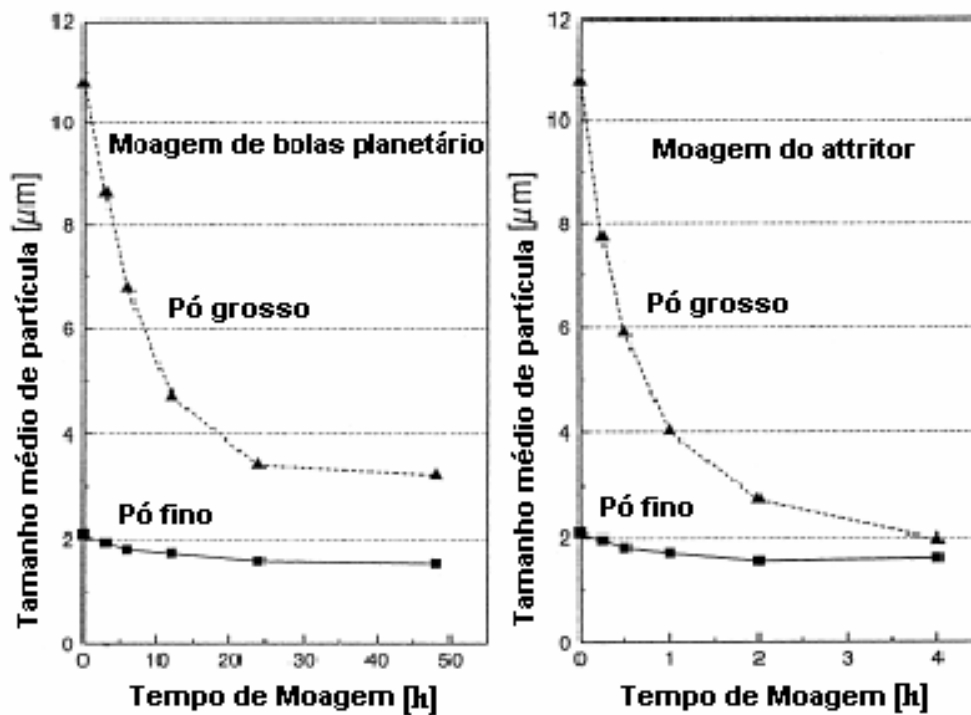


Figura 2.20: Tamanho de partícula durante a moagem, (a) Moinho de bolas planetário, (b) Moinho Attritor [29].

Um dos fatores que se deve dar atenção em um procedimento de moagem é a contaminação do pó, que se dá por meio de dois fatores: o primeiro é pela ação mecânica da moagem em que bolas e vaso se desgastam durante o processo, contaminando o pó sob processamento. Uma solução para este fator de desgaste é pela otimização da intensidade de moagem no intuito de diminuir o tempo necessário para se chegar ao resultado desejado. O outro fator de contaminação se dá por reações químicas do material em pó com a atmosfera, cuja solução está na adoção de atmosferas de moagem apropriadas [38].

### **Variáveis do Processo**

MA é um processo complexo e por isso envolve a otimização de um número de variáveis para se alcançar à fase e/ou a microestrutura desejada. Alguns dos parâmetros mais importantes dos que tem algum efeito na constituição final do pó serão descritos a seguir:

- Tipos de moinhos,
- Vasos de moagem,
- Velocidade de moagem,
- Tempo de moagem,
- Meio de moagem,
- Razão massa de bolas-massa de pó (RMBP),
- Atmosfera de moagem,
- Temperatura de moagem.



## Tipos de Moinhos

Como descrito acima há vários tipos diferentes de moinhos que são utilizados na MA (“fusão mecânica”). Estes moinhos diferem na sua capacidade, operação da velocidade e na sua habilidade de controlar a operação através da variação da temperatura de moagem e da minimização da contaminação dos pós. Dependendo do tipo de pó, da quantidade de pó e da constituição final desejada, um determinado moinho pode ser escolhido.

Os moinhos tipo *shaker* ou vibratórios (marca SPEX) são usados para finalidades de seleção de ligas. Os moinhos de bolas planetários (da marca Fritsch-Pulverisette) ou os *attritors* são usados para produzir quantidades grandes de pó moído. Na tabela 6 podemos ter uma noção da capacidade dos diferentes tipos de moinhos.

**Tabela 6 - Capacidades típicas de diferentes tipos de moinhos [42].**

<b>Tipo de moinho</b>	<b>Massa da amostra</b>
<b>Shaker</b>	<b>Até 2 g</b>
<b>Planetário</b>	<b>Até 250 g</b>
<b>Attritor</b>	<b>de 0,5 até 100 kg</b>

## Vasos de Moagem

O material utilizado na fabricação do vaso de moagem é importante devido aos impactos nas paredes internas do vaso durante a moagem, algumas quantidades deste material podem ser “arrancadas” e, conseqüentemente, incorporadas ao pó. Isto pode contaminar ou alterar a química do pó. Se o material do vaso de moagem é diferente daquele do pó, então o pó pode ser contaminado com o material do vaso o qual se está utilizando. Por outro lado, se os dois materiais são os mesmos, então a química

(estequiometria) pode ser alterada se não forem tomadas as devidas precauções para compensar a quantidade incorporada ao pó. Aço endurecido, aço ferramenta, aço-cromo endurecido, aço-inox, carbetos de tungstênio e outros tipos de aço são os materiais mais utilizados na confecção de vasos de moagem. Alguns materiais específicos são utilizados para finalidades especializadas: Cobre, titânio, corundum sinterizado, ytria estabilizada com zirconia, safira, ágata, porcelana, entre outros. O formato do vaso também é importante, especialmente o desenho interno do mesmo.

### **Velocidade de Moagem**

É fácil verificar que o quão mais rápido for a velocidade de rotação do moinho, maior é a energia fornecida ao pó. Mas, dependendo do design no moinho há certas limitações para a velocidade máxima que poderia ser empregada. Por exemplo, em um moinho de bolas convencional, aumentando a velocidade de rotação, aumentará a velocidade com a qual as bolas se movem. Acima de uma velocidade crítica, as bolas serão fixadas na parede interna do vaso de moagem e não exercendo nenhuma força de impacto para baixo. Conseqüentemente, a velocidade máxima seria logo abaixo deste valor crítico de modo que as bolas possam ter o maior peso e produzir a máxima energia de colisão.

Outra limitação para a velocidade máxima é que em altíssimas velocidades (ou intensidades de moagem), a temperatura do vaso pode alcançar um valor alto. Isto pode ser vantajoso em alguns casos onde a difusão é exigida para promover homogeneização e/ou a fusão dos pós. Mas, em alguns casos, este aumento da temperatura pode ser uma desvantagem porque o aumento de temperatura acelera o processo de transformação e resulta na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem [43].

## **Tempo de Moagem**

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante. Em geral, o tempo de moagem é escolhido com o propósito de conseguir um estado intermediário entre os estados de fratura e fusão a frio das partículas do pó. O tempo exigido varia dependendo do tipo de moinho usado, da intensidade de moagem, da razão massa da bola-massa da amostra, e da temperatura de moagem. Estes tempos devem ser decididos para cada combinação de parâmetros acima mencionados e para um sistema de pó em particular. Mas, deve-se ter em mente que o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis formam-se se o pó é moído por tempos maiores do que o necessário [44]. Portanto, é desejável que o pó seja moído apenas até a duração exigida e não mais que isso.

## **Meio de Moagem**

Os materiais mais utilizados como vaso recipiente e esferas para impacto utilizadas na moagem são: aço endurecido, aço-inox, carbeto de tungstênio e alumina. A densidade dos materiais do meio de moagem (i.e., paredes internas do vaso e esferas) deve ser suficientemente alta de modo que as bolas criem força de impacto suficiente sobre o pó. É desejável, sempre que possível, que o interior do vaso de moagem e as esferas sejam feitos do mesmo material para evitar contaminação recíproca.

O tamanho das esferas também tem uma influência sobre a eficiência de moagem. Geralmente, um tamanho grande das esferas (e uma alta densidade do meio de moagem) é útil, pois bolas de maior massa transferirão mais energia de impacto às partículas do pó. Neste sentido, tem sido relatado que a constituição final do pó é dependente do tamanho das esferas utilizadas e, também, que um tamanho menor

favorece a formação de fases amorfas [45]. É sugerido que com um tamanho de bolas menor produz-se uma intensa ação friccional, que promove a formação de fases amorfas. De fato, parece que condições amenas de moagem tais como bolas pequenas, baixas energias e pequenas razões massa das bolas – massa da amostra favorecem a amorfização ou a formação de fase metaestável [46, 47, 48, 49].

Mesmo que a maioria dos pesquisadores use, geralmente, apenas um tamanho de esfera, há exemplos em que diferentes tamanhos de bolas têm sido usados conjuntamente na mesma investigação [50]. Propõe-se que uma maior energia de colisão pode ser obtida se bolas com diferentes diâmetros forem utilizadas [51]. No estágio inicial da moagem, o pó que está sendo moído consegue revestir a superfície do meio de moagem e também consegue a fusão a frio. Isto é vantajoso desde que previna o desgaste excessivo do meio de moagem e também evite contaminação do pó devido ao desgaste do meio de moagem. Entretanto, a espessura destas camadas deve ser mantida ao um mínimo para evitar a formação de um produto final heterogêneo [52]. Mas, a desvantagem deste revestimento do pó é que é difícil retirar o máximo do pó após ser moído, pois ele fica bastante impregnado na superfície do vaso de moagem e das bolas e assim o rendimento do pó é baixa. Tem sido relatado que uma combinação de bolas de tamanho pequenas e grandes durante a moagem minimiza a quantidade de fusão a frio (soldagem a frio) e a quantidade de pó revestido na superfície das bolas [53]. Embora nenhuma explicação específica tenha sido dada para o rendimento melhorado sob estas condições, é possível que os diferentes tamanhos de bolas produzam forças exageradas (cortante) (shearing) que podem ajudar a descolar o pó da superfície das bolas.

## **Razão massa de bolas-massa de pó (RMBP)**

A razão massa da bola-massa do pó (RMBP), algumas vezes referido como razão de cargas (RC), é uma importante variável no processo de moagem. Isto tem sido variado por diferentes pesquisadores de um valor tão baixo quanto 1:1 [54] para um valor tão alto quanto 220:1 [55]. De uma maneira geral, uma razão de 10:1 é mais comumente usada quando a moagem do pó é em um moinho de capacidade pequena tais como um moinho SPEX ou um moinho Planetário. Mas, quando a moagem é conduzida em um moinho de capacidade grande, provavelmente um moinho attritor, uma RMBP alta de até 50:1 ou até mesmo 100:1 é usada.

A RMBP tem um efeito significativo no tempo necessário para alcançar uma fase particular no pó que está sendo moído. Quanto maior a RMBP, menor o tempo exigido. Por exemplo, em uma RMBP alta, por causa de um aumento na proporção do peso das bolas, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e conseqüentemente mais energia é transferida para as partículas do pó e assim a fusão ocorre mais rapidamente. Outros pesquisadores já relataram resultados semelhantes. Porém, se escolhemos uma RMBP muito grande, podem ocorrer reações indesejáveis. É também possível que devido à energia mais elevadas, mais calor é gerado e isto poderia também mudar a constituição do pó. A fase amorfa formada pode cristaliza-se se o aumento de temperatura for substancial. Como mencionado antes, condições leves (por exemplo, valores baixos de RMBP, baixas velocidades de rotação, etc) da MA ("fusão mecânica") produzem fases metaestáveis visto que condições pesadas produzem fases de equilíbrio. Por exemplo, uma fase cúbica metaestável foi formada em uma RMBP pequena, enquanto a fase tetragonal de equilíbrio estável foi formada em uma RMBP alta no sistema mecanicamente fundido (alloyed) do pó Cu-In-Ga-Se [46].

## **Atmosfera de Moagem**

O principal efeito da atmosfera de moagem é na contaminação do pó. Portanto, os pós são moídos em recipientes que foram evacuados ou preenchidos com um gás inerte tal como argônio ou hélio. (o nitrogênio reage com os pós metálicos e conseqüentemente não pode ser usado para prevenir contaminação durante a moagem, a menos que esteja interessado em produzir nitretos). Alta pureza do argônio é o ambiente mais comum para prevenir oxidação e/ou contaminação do pó. Também tem sido notado que a oxidação pode ser prevenida ou minimizada na presença de um ambiente de nitrogênio.

## **Temperatura de Moagem**

A temperatura de moagem é outro importante parâmetro na decisão da constituição do pó moído. Desde que processos de difusão são envolvidos na formação de ligas, mesmo que o produto final seja uma solução sólida, um intermetálico, uma nanoestrutura ou uma fase amorfa, é esperado que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo em qualquer sistema de liga.

### **2.5 Método de Rietveld**

O método de Rietveld [56] é baseado na construção de um padrão de difração, calculado de acordo com um modelo estrutural para o cristal. O padrão calculado é obtido pela introdução direta de dados cristalográficos como:

- a) simetria do grupo espacial
  
- b) números de ocupação

c) posições atômicas

d) parâmetros de rede

O padrão calculado, ao se ajustar ao padrão observado, fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Por meio das informações cristalográficas do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas com valores próximos aos valores reais do material em estudo, um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação ou modelo, que fornece a intensidade de cada reflexão sugerida por Rietveld [56] na forma:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.1)$$

Sendo:

$s$  é o fator de escala

$K$  representa os índices de Miller,  $h k l$ , para a reflexão de Bragg.

$L_k$  este fator contém os fatores de Lorentz, polarização, e multiplicidade.

$F_k$  é o fator de estrutura da  $k$ -ésima reflexão de Bragg.

$\Phi$  é a função perfil de reflexão.

$2\theta_i$  é o ângulo do  $i$ -ésimo ponto no padrão.

$2\theta_k$  é o ângulo de Bragg calculado.

$P_k$  é a função orientação preferencial.

$A$  é o fator de absorção.

$y_{bi}$  é a intensidade da linha de base no  $i$ -ésimo passo

Esta equação dá a intensidade simulada para definir um padrão de difração simulado que pode se ajustar de forma mais satisfatória a um padrão de difração experimental. A posição de cada reflexão é obtida pelos parâmetros de rede e grupo espacial por meio da lei de Bragg. Os parâmetros, específicos de cada fase no padrão simulado, que variam durante o refinamento são:

- Estruturais: posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítio, fator de escala, parâmetros de vibração térmica.



- Não estruturais: parâmetros de largura a meia altura (U, V, W), assimetria,  $2\theta$ -zero, orientação preferencial, e coeficientes de *background*.

Como o método é chamado, vemos que este não é um método de solução de estrutura, mas sim um método de refinamento de estrutura. Assim, ao início é necessário:

- Medidas precisas de intensidades do feixe difratado, dadas em passos  $2\theta$ ;
- Um modelo inicial para a estrutura cristalina próxima à estrutura real do material em estudo.

### **O ajuste do padrão simulado ao padrão experimental**

O Método Rietveld baseia-se então no refinamento ou ajuste dos parâmetros deste padrão simulado gerado por meio da equação 2.1 de modo a este apresentar uma mínima diferença em relação ao padrão de difração observado experimentalmente. Isto é feito através do método de ajuste por Mínimos Quadrados [57], no qual o objetivo é o de refinar e encontrar os valores dos parâmetros estruturais descritos nesta equação tal que minimizem o resíduo  $S_y$ , na forma:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

Onde:  $w_i = 1/y_i$ ,

$y_i$  é a intensidade observada de passo  $i$ ,

$y_{ci}$  é a intensidade calculada de passo  $i$ .

Esta expressão é chamada de soma dos quadrados dos desvios e compara numericamente os padrões de difração simulados com o experimental. Deste modo, quando este resíduo for mínimo, encontrou-se o padrão simulado que melhor se ajusta aos pontos do padrão experimental [57].

### Critérios de ajuste numéricos

As quantidades utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas. Estas estão dispostas na tabela 7.

Tabela 7. Critérios numéricos de ajuste no método Rietveld sugeridos por Young [56].

Critérios numéricos de ajuste		
$R_p = \frac{\sum  y_{i\_exp} - y_{i\_sim} }{\sum y_{i\_exp}}$	$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{i\_exp} - y_{i\_sim})^2}{\sum w_i y_{i\_exp}^2} \right\}^{1/2}$	$R_{EXP} = [(N - P) / \sum w_i y_{i\_exp}^2]^{1/2}$

Onde:  $y_{i\_exp}$  é a intensidade experimental para o  $i$ -ésimo ponto no padrão de difração

$y_{i\_sim}$  é a intensidade simulada para o  $i$ -ésimo ponto no padrão de difração

O resíduo  $R_p$  mede a concordância entre o perfil de difração simulado e o perfil experimental e é obtido através das diferenças das intensidades simuladas e experimentais.  $R_p$  é menos afetado pela estatística da radiação de background, sendo um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real. Já o resíduo  $R_{WP}$  considera o erro associado a cada valor da intensidade, utilizando o fator de ponderação  $w_i$ . O efeito do fator de ponderação é

reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ter maior peso neste valor.

$R_{WP}$  é o indicador que melhor representa a aproximação do modelo já que o numerador é o justamente o resíduo  $S_y$  do método de mínimos quadrados. Os fatores que modificam  $R_{WP}$  são as diferença na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação de *background*.

Quando  $R_{WP}$  alcança o valor abaixo dos 20% e pouco acima do erro esperado  $R_{EXP}$ , em geral  $R_{WP} \leq 2 \times R_{EXP}$ , juntamente com valores de  $R_P$  um pouco abaixo de  $R_{WP}$ , pode-se concluir que os valores para  $R_{WP}$  para bons resultados são de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20% e são considerados aceitáveis [56], a tal ponto que se tomam os valores do padrão simulado como suficientemente próximo dos parâmetros reais de nossa amostra.  $R_{EXP}$  é uma estimativa para o erro ideal que pode ser alcançado.

## 2.6 Programa FullProf

O programa Fullprof é de autoria de Juan Rodriguez-Carbajal [58], do Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). O programa está disponível no site <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/fullprof/pub/divers/fullprof.2k/Windows/>. Nas versões mais atuais o programa é comandado na interface do programa Winplot.

## Capítulo 3

### Procedimento Experimental

#### 3.1 A preparação das amostras

Foram preparadas pastilhas de  $\text{UO}_2\text{-X}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$  com  $X = 0, 7, 15$  e  $80 \%$ , onde  $X$  representa o percentual em massa do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  precursor. O  $\text{UO}_2$  utilizado foi produzido pelo Laboratório de Materiais Nucleares (LABMAT) do CTM-ARAMAR, através do processo de fluoretação. A gadolínia precursora utilizada foi adquirida comercialmente, com pureza acima de  $99,9\%$  e, antes de ser misturada à urânio, foi calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas.

Inicialmente, os precursores foram pesados utilizando-se uma balança analítica, (marca STRÖHLEIN - modelo ST-200). Foi reunido aproximadamente 3 g de material para cada amostra, contendo os pós precursores de  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . A concentração exata de cada precursor é mostrada na tabela 8. Depois da pesagem, ambos os materiais foram colocados em um mesmo recipiente de vidro, previamente limpo com álcool isopropílico e seco com papel toalha. A mistura dos pós de  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  foi, então, homogeneizada em um misturador elétrico (marca TURBULA) por um período de 15 minutos e, a seguir, transferida para o vaso de moagem de um moinho de bolas.

O moinho utilizado é do tipo planetário (marca Fritch - modelo Pulverisette 6). O equipamento pode aplicar ao vaso de moagem, onde estão contidas tanto as esferas quanto a amostra, uma rotação de até 600 rpm. Possui um controle de tempo de moagem, que permitiu a realização de intervalos de 5 minutos a cada 1 hora de moagem para as amostras que foram moídas por 3 horas, 6 horas e 12 horas. Este procedimento

foi utilizado para reduzir os efeitos da temperatura no resultado final da moagem, pois longos e contínuos tempos de moagem podem levar a altas temperaturas no interior do vaso e, conseqüentemente, na própria amostra. O moinho planetário foi inteiramente colocado e operado dentro de uma *glove-box* (figura 3.1), utilizando-se uma atmosfera de  $N_2$  para evitar a ocorrência de algum tipo de reação entre o pó de  $UO_2$  e o oxigênio da atmosfera, já que a urânia é pirofórica.



Figura 3.1: *Glove-box* dentro da qual se procedeu às moagens. O sistema permite o controle da atmosfera interna.

Foi usado como meio de moagem um vaso de aço endurecido com volume interno de 80 ml, carregado com 8 esferas também de aço endurecido, cada uma com massa de, aproximadamente, 4,1g. A razão massa das esferas / massa de amostra foi

mantida constante, de 11:1 em todas as moagens. A velocidade de rotação do vaso de moagem e do disco suporte também mantida constante, em 300 rpm.

**Tabela 8: Especificações das amostras preparadas.**

Amostras	Massa (g)		Concentração de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	UO <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X%
<b>Não-Moída</b>	0,9305	0,0719	7
<b>Moída-3 horas</b>	2,8191	0,2118	7
<b>Moída-6 horas</b>	2,8101	0,2172	7
<b>Moída-12 horas</b>	2,8193	0,2122	7
<b>Não-Moída</b>	0,8509	0,1502	15
<b>Moída-3 horas</b>	2,5990	0,4587	15
<b>Moída-6 horas</b>	2,5823	0,4550	15
<b>Moída-12 horas</b>	2,5815	0,4555	15
<b>Não-Moída</b>	0,2020	0,8083	80
<b>Moída-3 horas</b>	0,6082	2,4398	80
<b>Moída-6 horas</b>	0,6104	2,4421	80
<b>Moída-12 horas</b>	0,6099	2,4394	80

Após a moagem, o pó resultante foi separado em partes de, aproximadamente, 0,7 g, que foram compactadas em uma matriz cilíndrica com diâmetro interno de 5 mm, a uma pressão de compactação de 4 Tf/cm<sup>2</sup>. A prensa mecânica utilizada é manual (marca STRUERS - Embutidora Tempopress). Na prensagem foi utilizado estearato de zinco (C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>Zn) misturado com acetona como auxiliar no processo de compactação, pela formação de um filme na parede da matriz, o qual evita a aderência do pó.

Depois de pastilhadas, as amostras foram tratadas termicamente em 1300 °C e 1600 °C, por um período de 3 horas, em atmosfera de hidrogênio de alta pureza (99,999%). As pastilhas foram distribuídas em pequenas bandejas circulares e

introduzidas no interior do forno, que fica hermeticamente fechado durante o tratamento.

Nas figuras 3.2(a) e 3.2(b), é mostrado o forno (marca Degussa) utilizado na sinterização das amostras, o qual foi operado elevando-se a temperatura a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

Após o tratamento térmico, as pastilhas foram retiradas do forno e separadas individualmente para que pudessem ser caracterizadas dimensionalmente e estruturalmente. Na tabela 9 estão as especificações finais de todas as pastilhas tratadas.

### **3.2 Técnicas de análise**

As técnicas analíticas empregadas na caracterização das pastilhas foram a difração de raios-X (DRX), a termogravimetria (TG) e a análise termodiferencial (DTA). Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X antes da moagem como depois da moagem e após o tratamento térmico.

#### **Difração de Raios-X**

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro (marca Shimadzu / C1702 - figura 3.3), em temperatura ambiente, com o equipamento operando na geometria convencional ( $\theta - 2\theta$ ). A radiação utilizada foi a  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda_1 = 1,540560\text{\AA}$  e  $\lambda_2 = 1,544330\text{\AA}$ ). Os difratogramas foram coletados no intervalo angular de 10° a 100°, sob um passo de 0,02°, com um tempo de aquisição de 1,2 s por passo.

**Tabela 9: Especificações das amostras (pastilhas) após o tratamento térmico.**

Amostra (%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Tempo de Moagem (Horas)	Tratamento Térmico (°C)	Parâmetros Geométricos			Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
			Massa (g)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	
<b>0</b>	<b>Não Moída (UO<sub>2</sub>)</b>	<b>1300</b>	0,6148	5,25	4,17	8,57
		<b>1600</b>	0,6903	5,53	4,02	9,83
<b>7</b>	<b>0</b>	<b>1300</b>	0,6816	5,63	4,71	6,95
		<b>1600</b>	0,6986	5,3	4,29	9,12
	<b>3</b>	<b>1300</b>	0,6823	4,83	4,55	8,69
		<b>1600</b>	0,6816	4,61	4,33	10,04
	<b>6</b>	<b>1300</b>	0,6895	4,7	4,49	9,27
		<b>1600</b>	0,6852	4,6	4,37	9,93
	<b>12</b>	<b>1300</b>	0,6803	4,65	4,465	9,34
		<b>1600</b>	0,6834	4,59	4,345	10,04
<b>15</b>	<b>0</b>	<b>1300</b>	0,2723	2,4	4,72	6,48
		<b>1600</b>	0,6856	5,26	4,33	8,85
	<b>3</b>	<b>1300</b>	0,706	5,04	4,54	8,65
		<b>1600</b>	0,6866	4,76	4,34	9,75
	<b>12</b>	<b>1300</b>	0,6899	4,75	4,43	9,42
		<b>1600</b>	0,6723	4,61	4,38	9,68
<b>80</b>	<b>0</b>	<b>1300</b>	0,266	2,85	4,78	5,20
	<b>3</b>	<b>1300</b>	0,6824	7,2	4,72	5,42
	<b>12</b>	<b>1300</b>	0,6986	6,73	4,73	5,91





Figura 3.2(a): Forno Degussa utilizado nas sinterizações das amostras  $\text{UO}_2\text{-X\%Gd}_2\text{O}_3$ .



Figura 3.2(b): Forno Degussa, em maior detalhe.



Figura 3.3: Difratômetro de raios-X utilizado.

Foram usadas fichas do banco de dados do arquivo JCPDS [15] para a identificação das fases ( $86-2477 = \text{Gd}_2\text{O}_3$  ;  $05-0550 = \text{UO}_2$  ;  $19-0485 = \text{UGd}_6\text{O}_{12}$ ). Para as análises dos difratogramas, foram utilizados dois programas: (i) o programa graficador ORIGIN, para um diagnóstico preliminar e individual de alguns picos dos difratogramas; (ii) e o programa FULLPROF [58], para o ajuste numérico dos perfis difratométricos (Refinamento Rietveld).

### **TG/DTA**

As medidas de TG/DTA foram realizadas em uma termo-balança acoplada a um espectrômetro de massa, da marca Netzch, como ilustrado na figura 3.4.

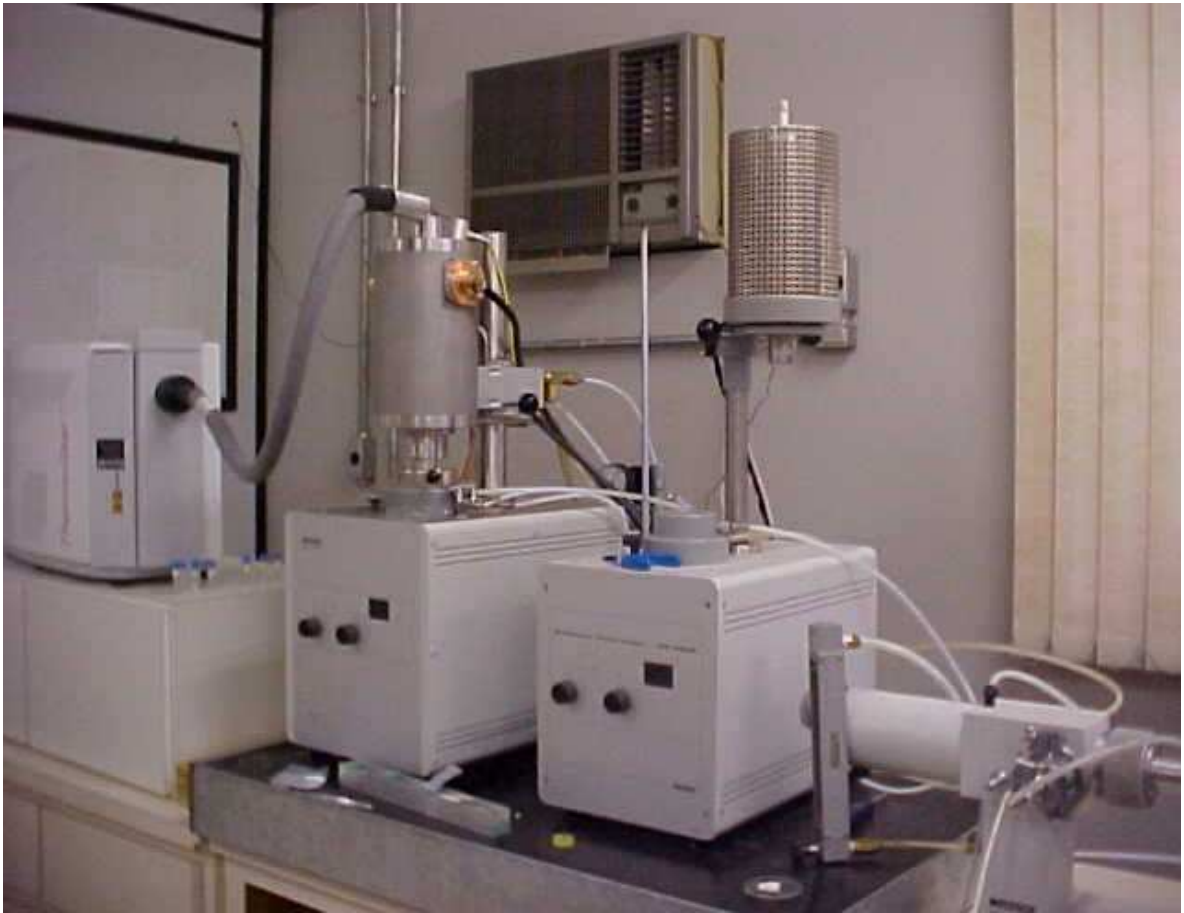


Figura 3.4: Analisador térmico empregado.

# Capítulo 4

## Resultados

### Difratometria de raios-X

Os difratogramas obtidos neste trabalho para os precursores  $Gd_2O_3$  e  $UO_2$  como recebidos, ou, também, tratados termicamente, estão apresentados na figura 4.1.

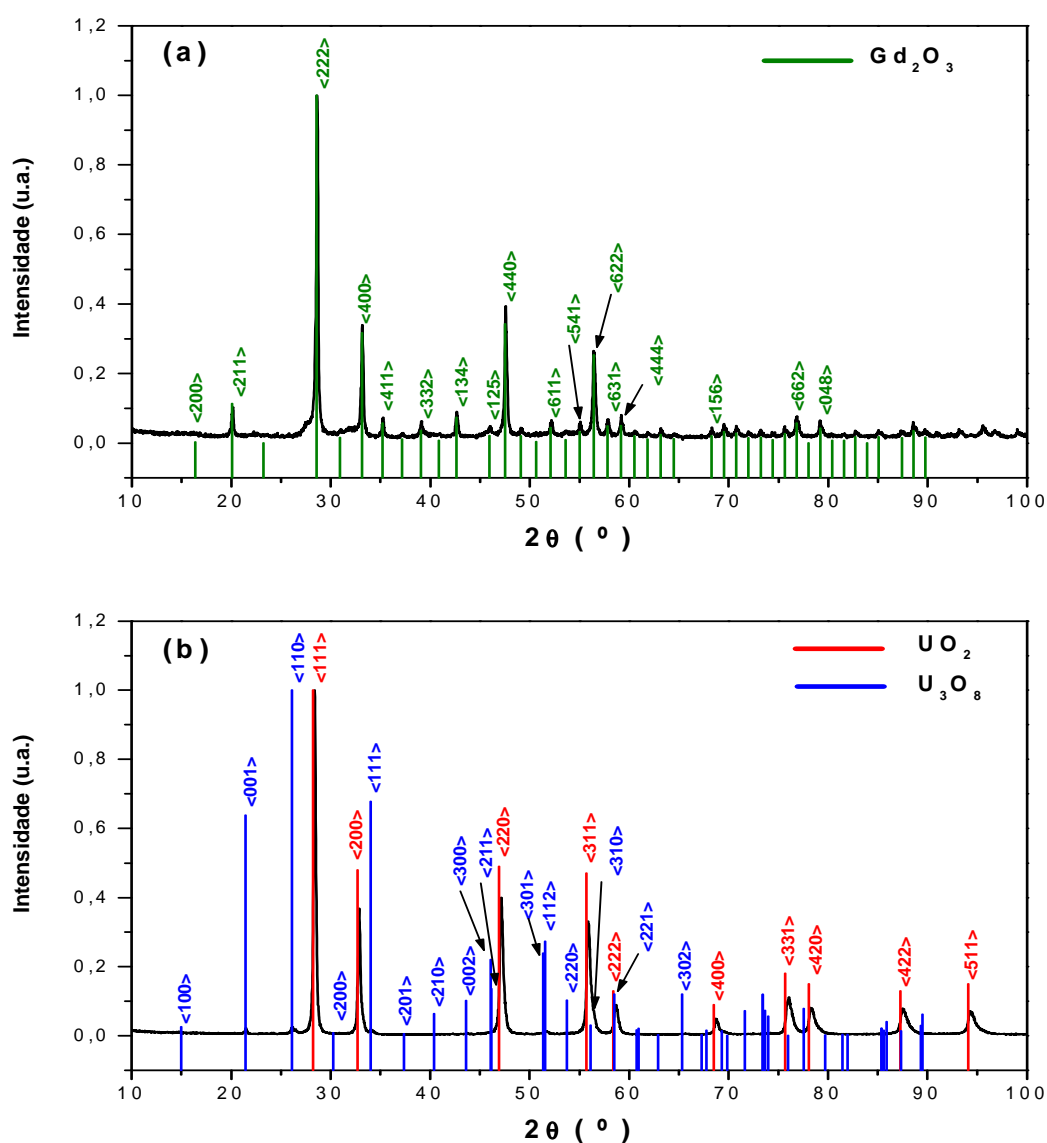
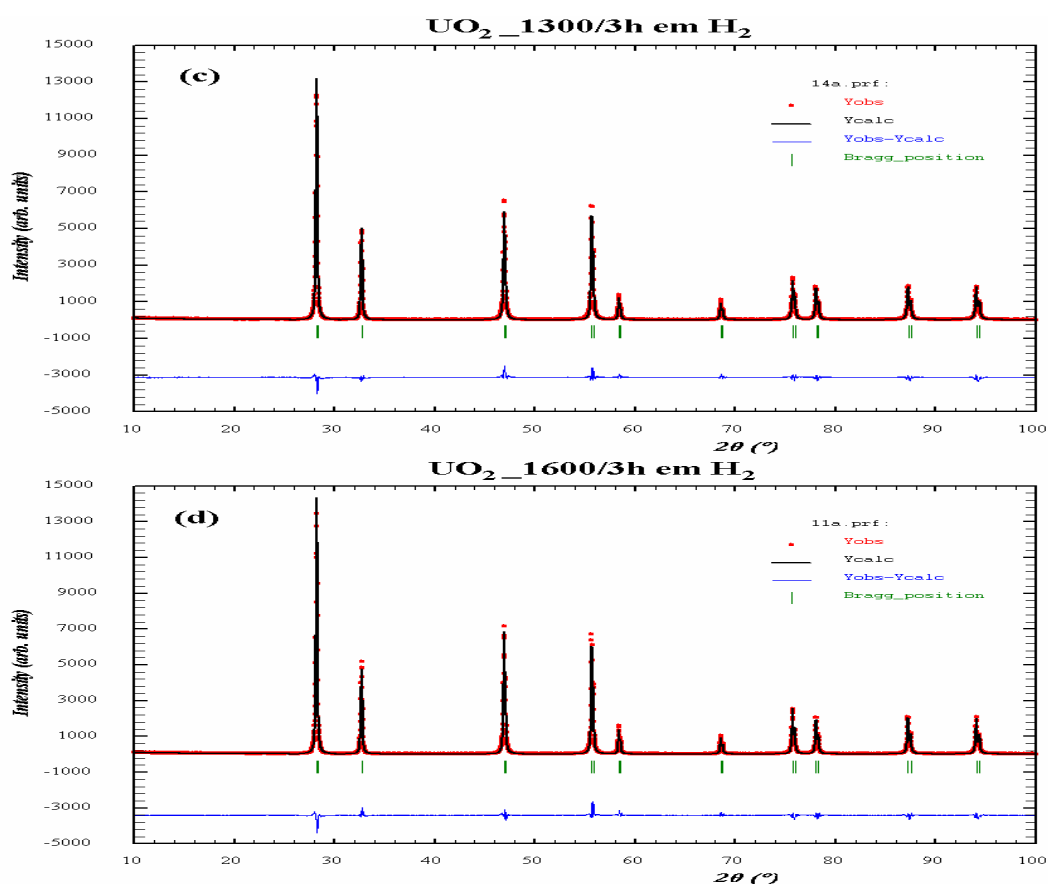


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X dos precursores utilizados:  $Gd_2O_3$  (a) e  $UO_2$  (b) como-recebidos, e  $UO_2$  tratado termicamente por 3h em atmosfera de  $H_2$  a  $1300^\circ C$  refinado pelo método de Rietveld (c) e a  $1600^\circ C$  - idem (d).

(Continuação da figura 4.1.)



Nas figuras (a e b), as barras horizontais marcam as posições angulares dos planos de reflexão de cada fase, de acordo com as respectivas fichas no JCPDS. A altura da barra reflete a intensidade relativa do pico, também segundo a ficha específica.

A tabela 4.1 apresenta os parâmetros de rede do  $\text{UO}_2$  precursor submetido aos tratamentos térmicos em  $1300^\circ\text{C}$  e em  $1600^\circ\text{C}$ , sem qualquer moagem ou outro processamento prévio.

As posições angulares e as intensidades relativas das reflexões, como compilado a partir das fichas do JCPDS utilizadas, estão dispostas numericamente na tabela 4.2(a) a ficha do  $\text{UO}_2$  e na tabela 4.2(b) as fichas do  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

No difratograma da urânica como-recebida 4.1(b), além da fase cúbica  $\text{UO}_2$  observa-se também traços do composto  $\text{U}_3\text{O}_8$ , o que justifica o posicionamento adicional das barras referentes a esta fase.

Em 4.1(c) e (d) os padrões apresentados foram refinados pelo método de Rietveld, considerando-se em ambos os casos a ocorrência de uma só estrutura (isto é, a cúbica da urânia).

Tabela 4.1: Parâmetro de rede do  $\text{UO}_2$ .

<b>Ficha 05-0550 da <math>\text{UO}_2</math></b>	
<b>Amostras de <math>\text{UO}_2</math></b>	<b>Parâmetro de Rede (Å)</b>
	<b>Fase <math>\text{UO}_2</math></b>
Como-Recebido	5.460144
Tratada a 1300°C	5.469867
Tratada a 1600°C	5.470437
J.C.P.D.S:05-0550	5.468200

Tabela 4.2 (a): Posições angulares e intensidades relativas das reflexões do  $\text{UO}_2$ .

<b>Ficha 05-0550 da <math>\text{UO}_2</math></b>		
<b>Índices de Miller (h k l)</b>	<b>Posição (2<math>\theta</math>)</b>	<b>Intensidade Relativa</b>
111	28,243	1,00
200	32,715	0,48
220	46,940	0,49
311	55,693	0,47
222	58,393	0,13
400	68,534	0,09
331	75,722	0,18
420	78,071	0,15
422	87,261	0,13
511	94,103	0,15
440	105,664	0,06
531	112,885	0,15
600	115,371	0,08
620	125,967	0,09
533	134,938	0,07
622	138,272	0,07

Tabela 4.2 (b): Posições angulares e intensidades relativas das reflexões do  $UGd_6O_{12}$  e  $Gd_2O_3$ .

Ficha 19-0485 da $UGd_6O_{12}$			Ficha 86-2477 da $Gd_2O_3$		
Índices de Miller (h k l)	Posição (2 $\theta$ )	Intensidade relativa	Índices de Miller (h k l)	Posição (2 $\theta$ )	Intensidade relativa
101	13,739	0,02	200	16,388	0,003
012	21,238	0,08	211	20,106	0,11311
021	22,376	0,06	220	23,257	0,001
003	28,036	0,3	222	28,585	1,00
211	28,586	1,00	123	30,930	0,01602
300	30,709	0,02	400	33,125	0,31732
122	33,001	0,45	411	35,198	0,05706
113	33,317	0,04	420	37,169	0,01101
131	38,336	0,02	332	39,055	0,03704
312	41,825	0,02	422	40,867	0,00801
303	42,09	0,02	134	42,616	0,07407
024	43,231	0,02	125	45,951	0,02202
223	45,935	0,02	440	47,548	0,34334
321	46,308	0,02	433	49,107	0,02002
214	47,019	0,25	600	50,629	0,004
410	47,727	0,25	611	52,119	0,04505
015	48,873	0,02	026	53,580	0,01001
232	49,325	0,04	541	55,013	0,03203
134	53,955	0,02	622	56,421	0,25425
125	55,658	0,1	631	57,808	0,04905
413	56,289	0,2	444	59,173	0,05005
241	56,591	0,12	543	60,519	0,02002
006	58,033	0,02	046	61,847	0,01101
422	59,261	0,1	633	63,160	0,02503
511	59,725	0,02	642	64,457	0,01301
324	60,327	0,02	156	68,269	0,02002
116	61,119	0,02	800	69,517	0,03203
315	61,935	0,02	811	70,754	0,02803
152	62,304	0,02	820	71,983	0,01502
235	67,859	0,02	356	73,203	0,01702
244	69,229	0,06	822	74,415	0,01001
514	72,094	0,02	831	75,620	0,02703
523	74,063	0,02	662	76,818	0,05806
217	75,513	0,04	752	78,011	0,001
425	76,298	0,04	048	79,198	0,04304
351	77,101	0,06	833	80,381	0,00801
416	78,304	0,06	248	81,559	0,00801
072	79,391	0,06	167	82,735	0,01802
137	80,922	0,02	664	83,907	0,001
443	82,264	0,02	158	85,075	0,01802
710	83,569	0,02	367	87,409	0,01502
327	86,327	0,02	844	88,573	0,03504
128	86,905	0,02	853	89,738	0,01702
704	88,387	0,04			
630	88,997	0,04			

As figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os difratogramas para as amostras de  $\text{UO}_2\text{-X}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$  como-moídas.

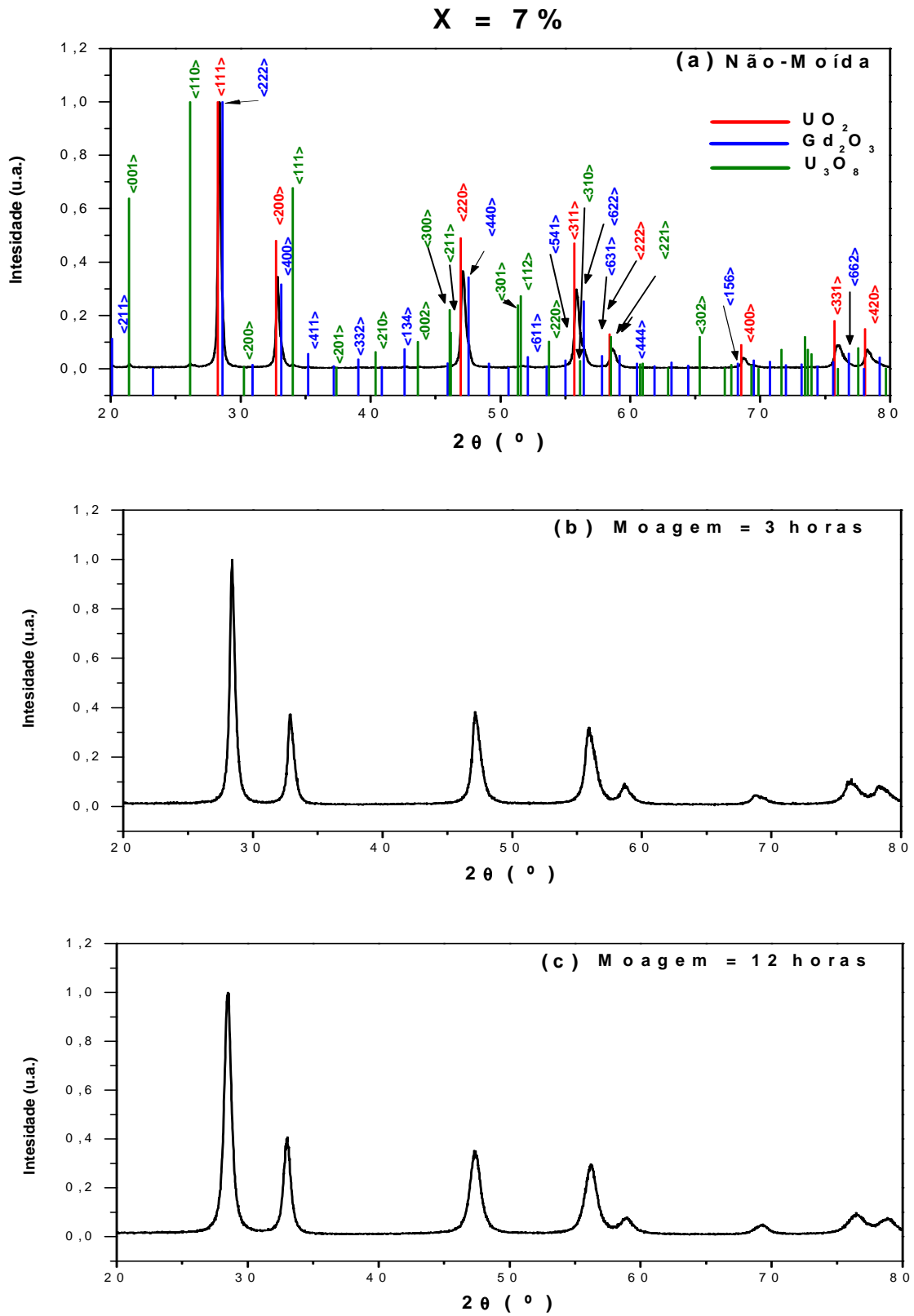


Figura 4.2: Difratogramas de raios-X das amostras com  $X = 7\%$ , moídas por diferentes períodos de tempo: Sem moagem prévia, (b) 3 horas e (c) 12 horas.



X = 15 %

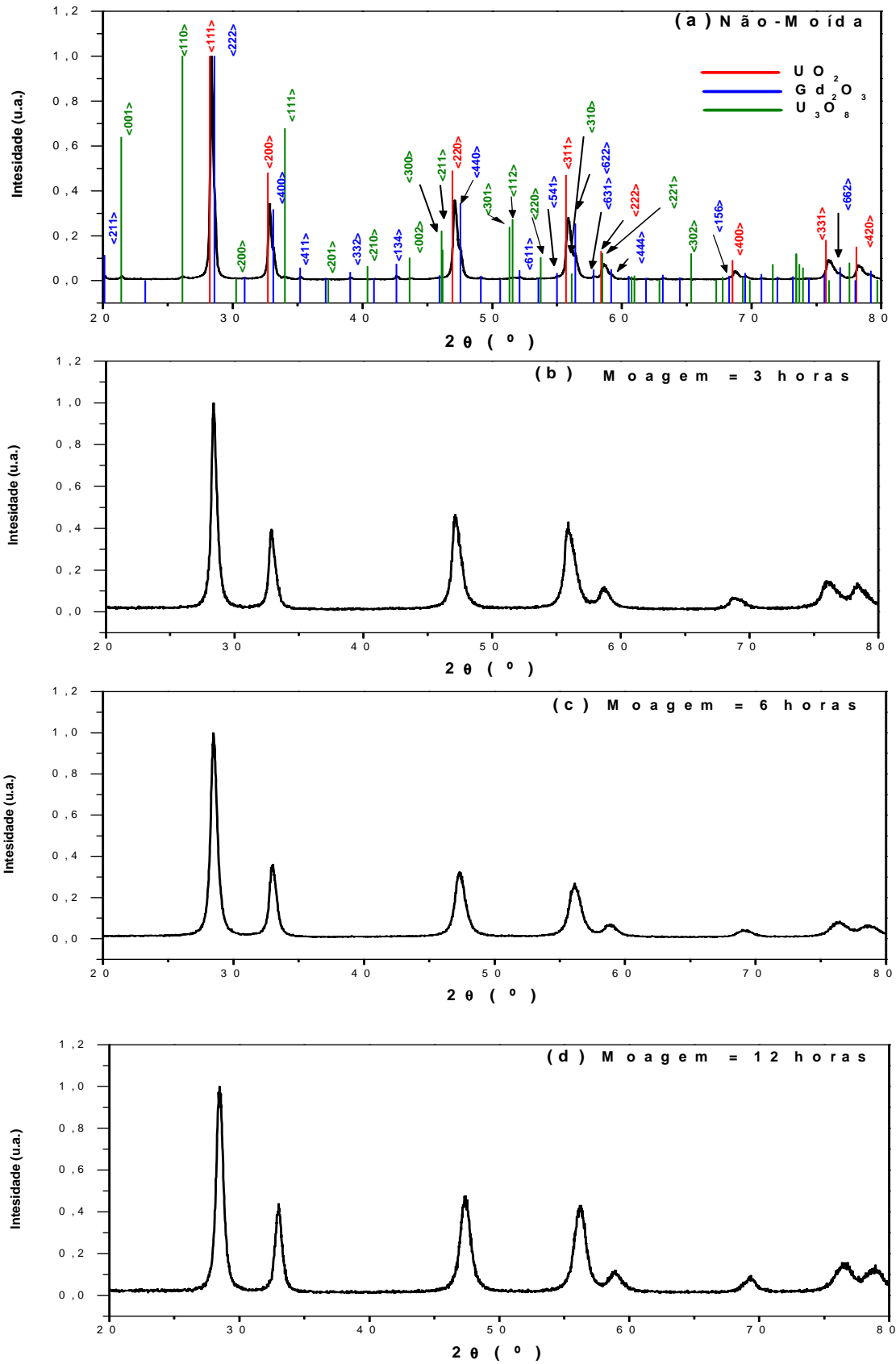


Figura 4.3: Difratogramas de raios-X das amostras com X = 15%, moídas por diferentes períodos de tempo: (a) Sem moagem prévia, (b) 3 horas, (c) 6 horas e (d) 12 horas.

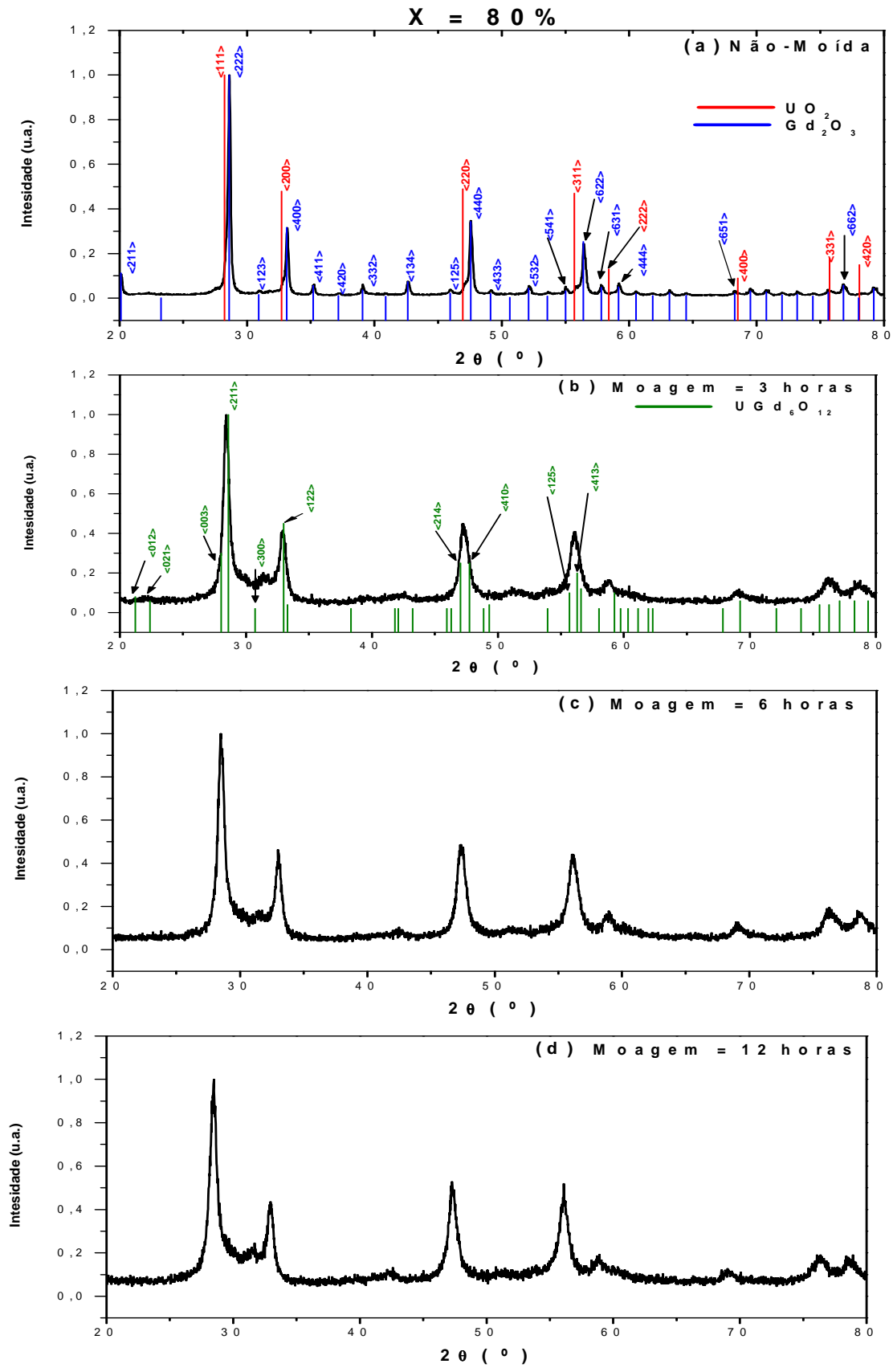


Figura 4.4: Difratoformas de raios-X das amostras com X = 80%, moídas por diferentes períodos de tempo: Sem moagem prévia, (b) 3 horas, (c) 6 horas e (d) 12 horas.

As barras referentes à fase  $UGd_6O_{12}$  foram aqui incluídas com o objetivo de aferir-se a mecano-síntese do composto.

Nas figuras 4.5 e 4.6 são apresentados os difratogramas refinados para a série de amostras com  $X = 7\%$ , moídas ou não, submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera de  $H_2$ , por um período de 3 horas, a  $1300^\circ C$  e  $1600^\circ C$ , respectivamente. Como se pode verificar em ambas as figuras, duas estruturas similares à da urânia foram consideradas no refinamento.

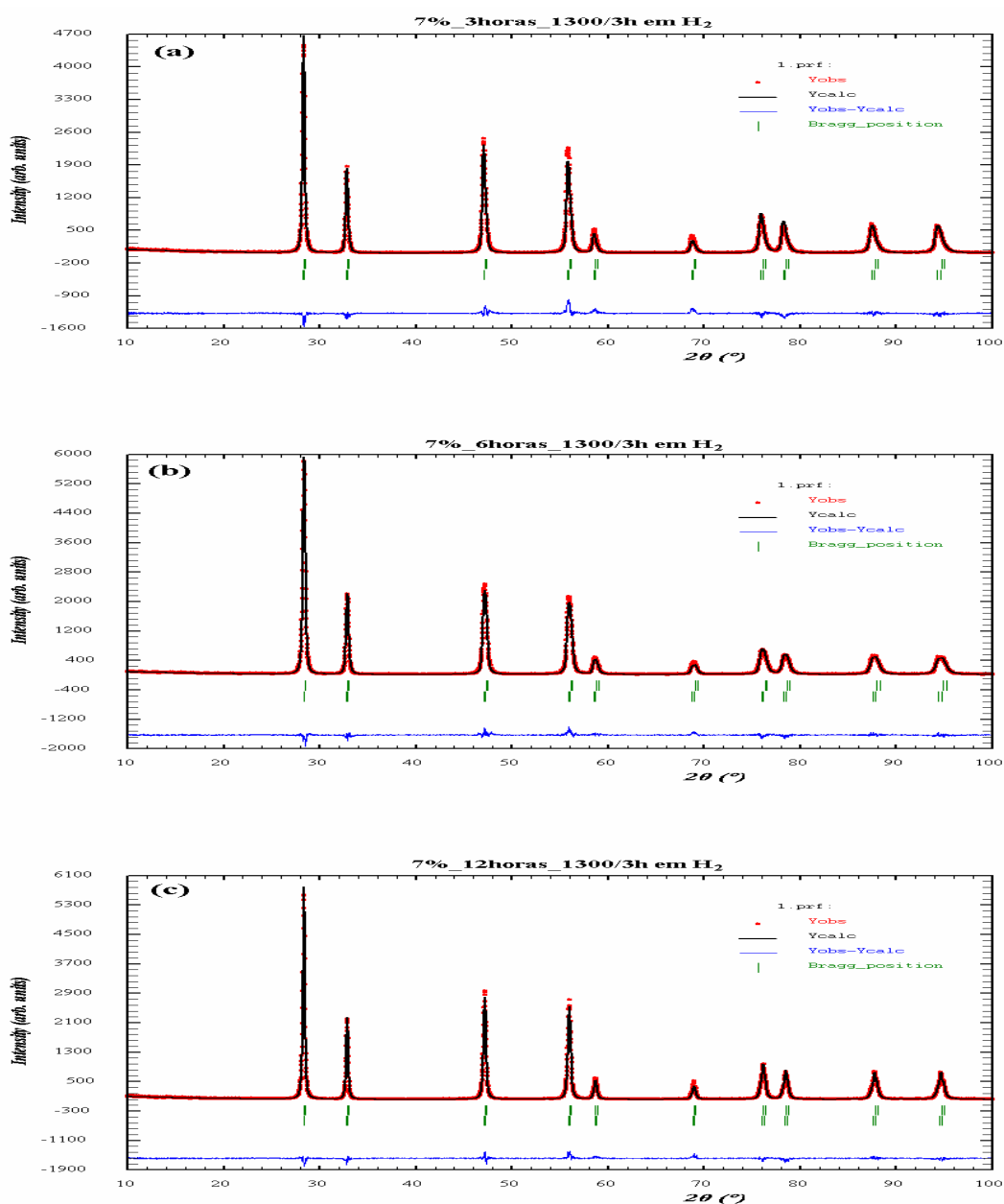


Figura 4.5: Difratogramas de raios-X refinados das amostras com  $X = 7\%$  tratadas em  $1300^\circ C$ , moídas por 3 horas (a), 6 horas (b) e 12 horas (c).

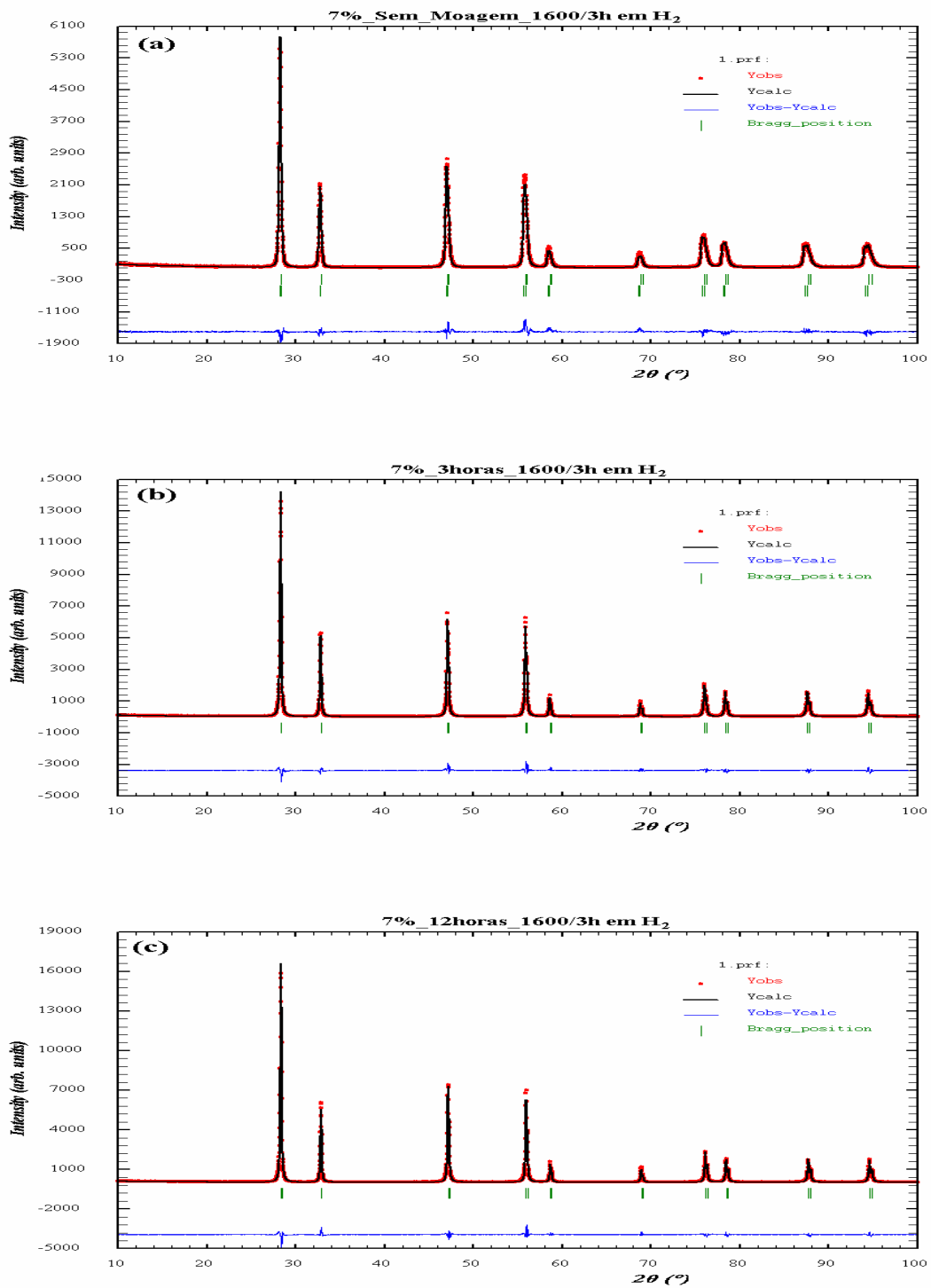


Figura 4.6: Difratogramas de raios-X refinados das amostras com  $X = 7\%$  tratadas em  $1600^\circ\text{C}$ , sem moagem prévia (a), moídas por 3 horas (b) e por 12 horas (c).

Séries similares de difratogramas, para as amostras  $X = 15\%$  submetidas a igual tratamento térmico, são apresentadas nas figuras 4.7 e 4.8. Ao menos em um dos casos

(fig.4.7a), o refinamento exigiu a inclusão de uma terceira componente, esta relativa à gadolínia residual.

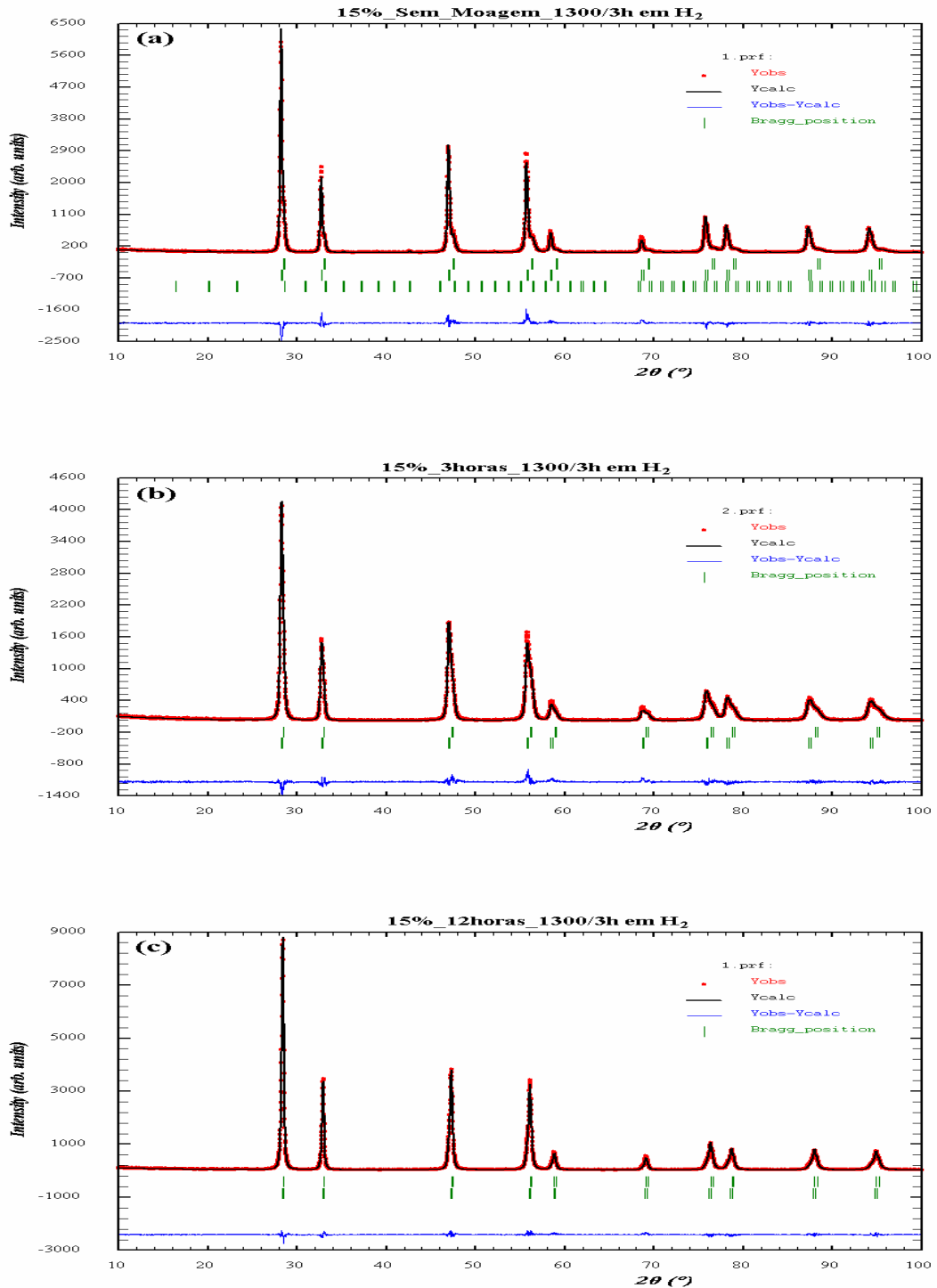


Figura 4.7: Difractogramas de raios-X refinados das amostras com X = 15% tratadas em 1300°C, sem moagem prévia (a), moídas por 3 horas (b) e por 12 horas (c).

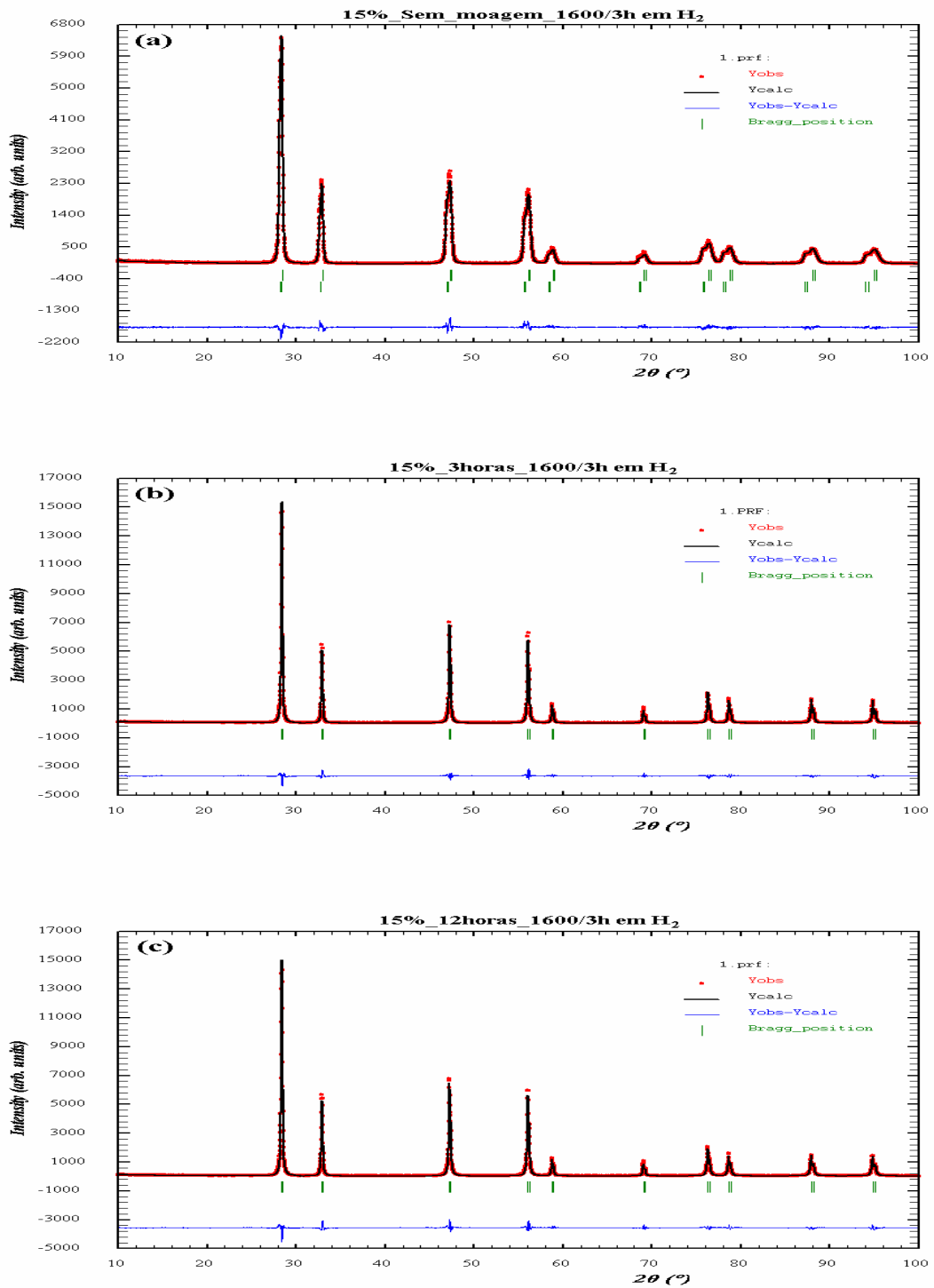


Figura 4.8: Difratoigramas de raios-X refinados das amostras com X = 15% tratadas em 1600°C, sem moagem prévia (a), moídas por 3 horas (b) e por 12 horas (c).

Na tabela 4.3 encontram-se os valores referentes aos parâmetros de rede e os percentuais das frações molares de cada fase para as séries de amostras de X = 7% e X = 15%, como obtido no refinamento Rietveld.

**Tabela 4.3:** Parâmetros de rede e frações molares das fases existentes, obtidos no refinamento Rietveld nas amostras de  $\text{UO}_2\text{-X}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Amostra (%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Tempo de Moagem (Horas)	Tratamento Térmico (°C)	Fração Molar (%)			Parâmetro de Rede (Å)		
			UO <sub>2</sub>	(U,Gd)O <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>	(U,Gd)O <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	0	1600	48,5	51,5	0	5.46964	5.45062	
	3	1300	48,8	51,2	0	5.46147	5.44365	---
		1600	0	100	0	---	5.45320	---
	6	1300	37,5	62,5	0	5.45700	5.43368	---
	12	1300	30,0	70,0	0	5.45388	5.44382	---
		1600	0	100	0	---	5.44713	---
15	0	1300	75,8	20,6	3,6	5.46876	5.42038	10.8120
		1600	44,4	55,6	0	5.47189	5.43221	---
	3	1300	53,6	46,4	0	5.46485	5.43185	---
		1600	0	100	0	---	5.43607	---
	12	1300	45,0	55,0	0	5.44331	5.43314	---
		1600	0	100	0	---	5.43704	---

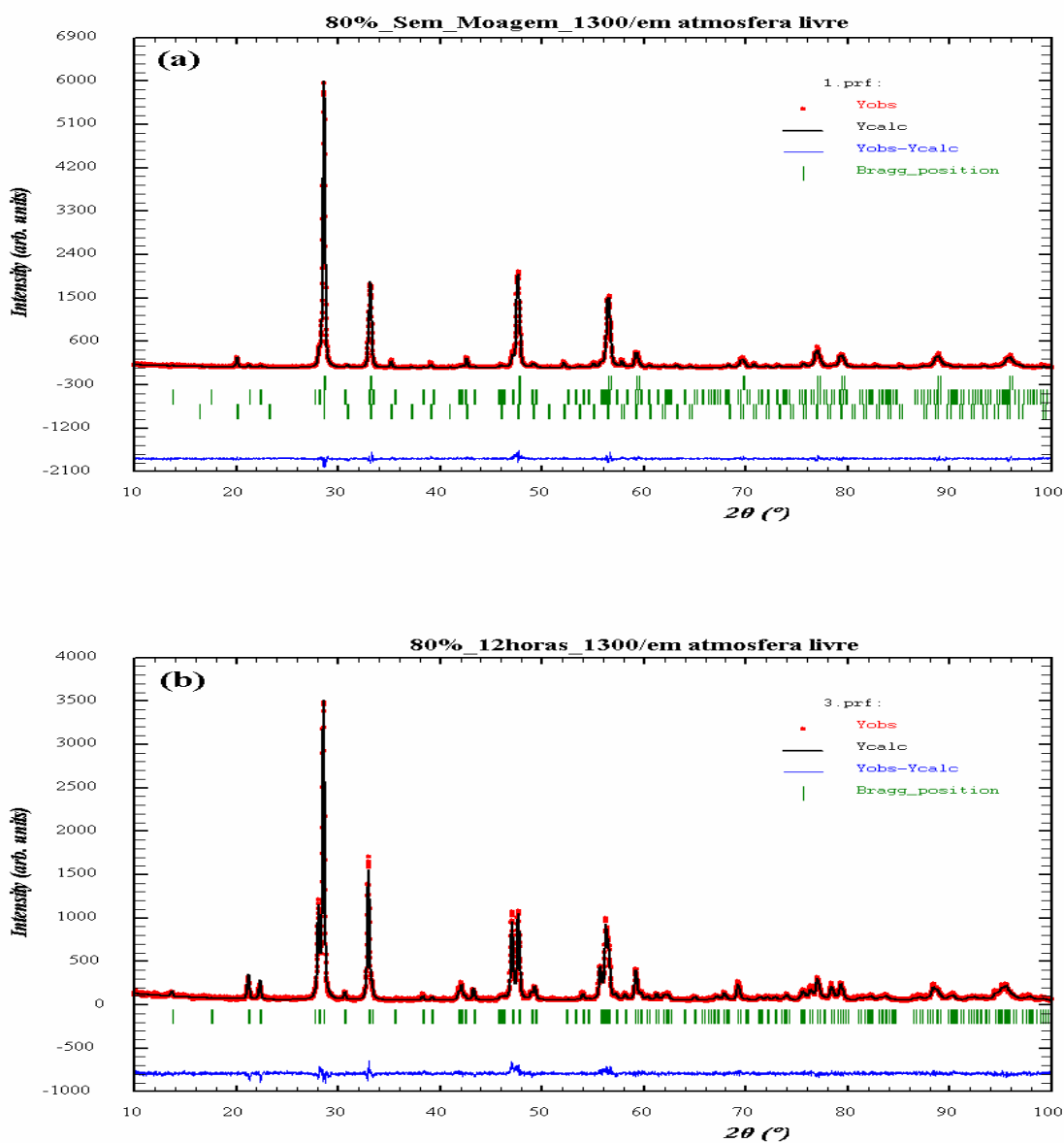


Figura 4.9: Difratomogramas de raios-X refinados das amostras com  $X = 80\%$  obtidas após a rampa de temperatura da medida de TG, sem moagem prévia (a) e moída por 12 h (b).

A figura 4.9 mostra os difratogramas refinados para as amostras com  $X = 80\%$ , tratadas termicamente em atmosfera livre, subindo-se a temperatura no TG/DTA até  $1300^{\circ}\text{C}$ . As barras na figura 4.9(a) correspondem às fases  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ ,  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbica, respectivamente. Na figura 4.9(b) verifica-se que após 12 horas de moagem, a amostra apresenta apenas uma única fase, a  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$ .



Na tabela 4.4 estão os valores referentes aos parâmetros de rede e as frações molares de cada fase para a série de amostras de  $X = 80\%$ , como obtido no refinamento Rietveld.

**Tabela 4.4:** Parâmetros de rede e frações molares para as amostras de  $UO_2-80\%Gd_2O_3$ , cicladas termicamente até  $1300^\circ C$ , em medidas de TG.

Tempo de moagem	Parâmetros de Rede (Å)			Fração Molar		
	Fase (U,Gd)O <sub>2</sub>	Fase UGd <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	Fase Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fase (U,Gd)O <sub>2</sub>	Fase UGd <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	Fase Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0 (como-recebida)	a=5.39334	a=10.08971 b=10.08971 c= 9.50239	a=10.80799	23,4%	10,3%	66,3%
12 horas	-----	a=10.08816 b=10.08816 c= 9.515963	-----		100%	-----

Na tabela 4.5 encontram-se os valores referentes ao tamanho médio de partículas e os seus respectivos “critérios de ajustes”, ou resíduos para cada amostra das séries de amostras de  $X = 7\%$ ,  $X = 15\%$  e  $X = 80\%$ , como obtido no refinamento Rietveld. Na tabela temos os seguintes resíduos,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ .

**Tabela 4.5:** Resíduos do refinamento Rietveld e o tamanho médio de partícula para cada fase.

Amostra (%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Tempo de Moagem (Horas)	Tratamento Térmico (°C)	Resíduos (%)		Tamanho Médio de Partícula (Å)		
			R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	UO <sub>2</sub>	(U,Gd)O <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	0	1600	12.3%	8.73%	7.672	3.878	
	3	1300	12.4%	8.96%	6.501	3.606	
		1600	10.3%	5.79%		10.163	
	6	1300	10.5%	8.19%	4.051	3.911	
	12	1300	11.4%	8.95%	3.925	7.383	
		1600	10.3%	5.38%		11.641	
15	0	1300	11.8%	8.65%	7.114	1.996	10.209
		1600	9.57%	7.45%	5.178	4.112	
	3	1300	11.1%	8.85%	5.294	2.358	
		1600	10.0%	5.56%		10.985	
	12	1300	9.39%	7.52%	3.045	7.679	
		1600	10.8%	5.65%		10.746	
80			<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>R<sub>exp</sub></b>	<b>UGd<sub>6</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>(U,Gd)O<sub>2</sub></b>	<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
	0	1300	10.1%	8.62%	6.741	5.211	9.345
	12	1300	11.2%	9.04%	7.1537		

## Capítulo 5

### Análise e Discussão

#### Amostras com X = 7%

Observa-se, na figura 4.2(a), que para a amostra misturada ordinariamente (i.e. não-moída) é difícil a distinção dos picos relativos à gadolínia, mesmo dos mais intensos. Já com 3 horas de moagem (fig. 4.2(b)), também os picos da fase  $U_3O_8$  desapareceram. Para 12 horas de moagem (fig. 4.2(c)), o difratograma de raios-X mostra linhas ainda mais alargadas, indicando a progressiva diminuição do tamanho de grão. Examinando-se mais detalhadamente esta série de difratogramas verifica-se, ainda, que a posição dos picos desloca-se para ângulos maiores, relativamente aos da amostra não-moída, à medida que o tempo de moagem aumenta.

Varreduras no intervalo angular que contém os picos  $\langle 220 \rangle$  da urânia e  $\langle 440 \rangle$  da gadolínia, para amostras desta série, não-moída, para as como-moídas e tratadas são apresentadas na figura 5.1.

Na figura 5.1(a) é possível verificar mais claramente o crescente alargamento dos picos, como consequência da redução do tamanho de grão dos precursores e da mecanossíntese ou mistura que já ocorre em nível atômico.

Observa-se na figura 5.1(b) que, para as amostras moídas e tratadas em  $1300^\circ\text{C}$ , o pico  $\langle 220 \rangle$  da estrutura da urânia, além de deslocar-se um pouco para ângulos maiores quando se aumenta o tempo de moagem, indica, pela própria forma, que pode corresponder a 2 estruturas formadas nessa temperatura. Já para a amostra tratada a  $1600^\circ\text{C}$  (figura 5.1(c)), também é observado um deslocamento para ângulos maiores, mas verifica-se que a moagem favoreceu a completa dissolução da gadolínia na

estrutura da urânio pois, na figura, é identificado um par de picos (sobrepostos parcialmente) de forma similar ao da urânio pura.

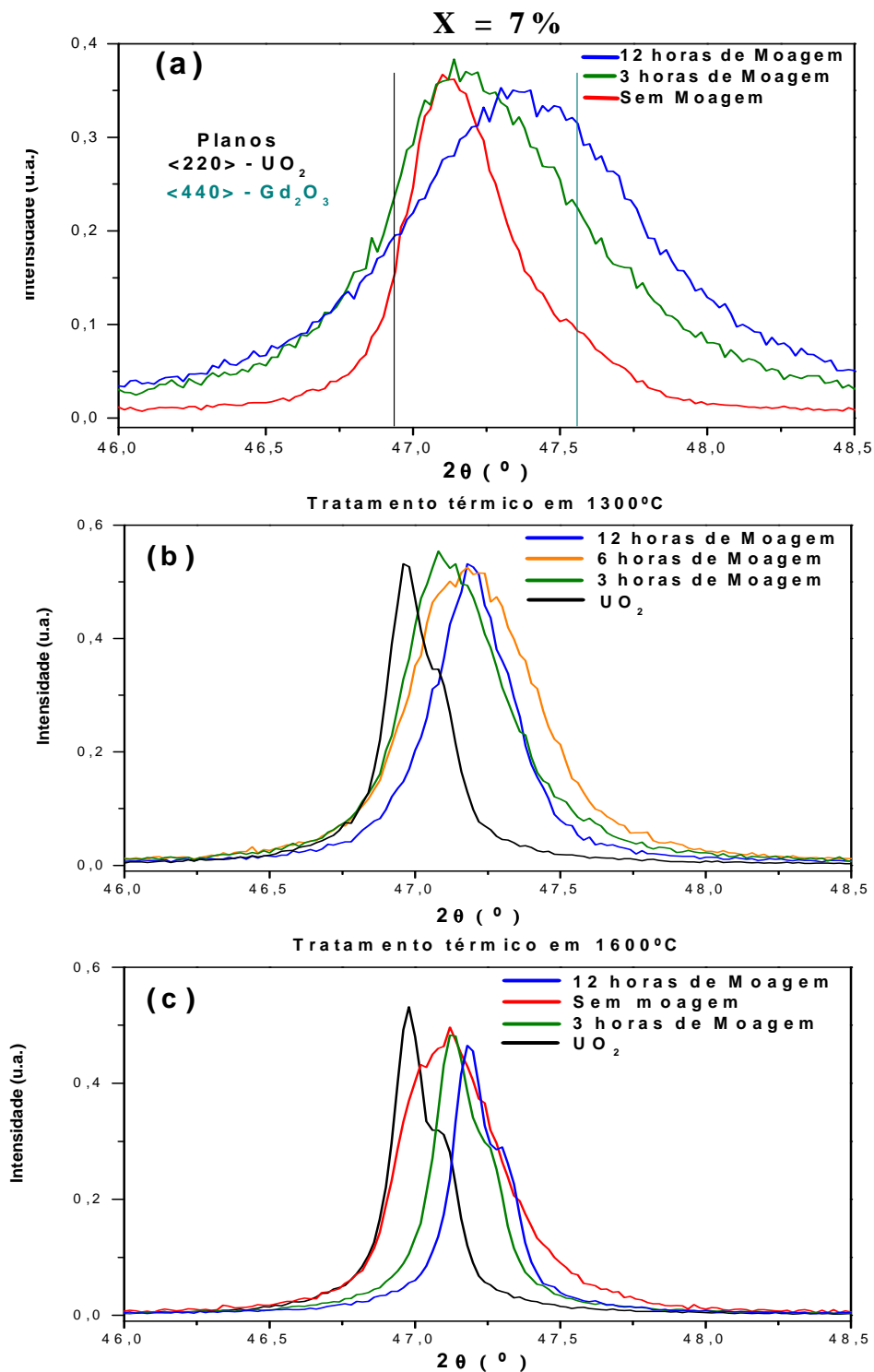


Figura 5.1: Expansões do intervalo angular  $46^\circ$  -  $48,5^\circ$ , tomadas a partir dos difratogramas das figuras 4.2, 4.5 e 4.6, para amostras com  $X = 7\%$ : (a) como-móidas, (b) móidas e tratadas a  $1300^\circ\text{C}$  e (c) móidas e tratadas em  $1600^\circ\text{C}$ .

Em (a) as barras indicam as posições angulares (para  $K_{\alpha 1}$ ) dos picos  $\langle 220 \rangle$  e  $\langle 440 \rangle$  do  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Para efeitos de comparação em (b) e (c) foram acrescentados (em preto) o pico  $\langle 220 \rangle$  da  $\text{UO}_2$  pura, e tratada nas respectivas temperaturas.

Isto indica que o parâmetro de rede da fase cúbica está diminuindo, o que pode ser atribuído a dois fatores: (i) substituição do urânio pelo gadolínio na rede e (ii) desordem devida ao processamento. No primeiro caso, o cátion  $\text{Gd}^{3+}$  ao substituir o  $\text{U}^{4+}$  provoca um desequilíbrio eletrônico que exige a geração de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, a desordem em si também faz a célula unitária diminuir. Quando estas amostras são tratadas a  $1300^\circ\text{C}$  (fig. 4.5), observa-se a partir dos respectivos difratogramas refinados que coexistem 2 estruturas isomorfas à estrutura tipo fluorita da urânio. Analisando-se os parâmetros de rede destas estruturas (ver tabela 4.3) pode-se atribuir uma das estruturas como sendo da solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$ , com  $y > 0$ . A outra estrutura é referente à urânio pura ( $\text{UO}_2$ ), indicando que uma fração deste óxido precursor não participou como solvente de gadolínio. Quando tratadas a  $1600^\circ\text{C}$ , a amostra não-moída (figura 4.6(a)) também apresenta as estruturas de fluorita, uma sendo a solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$  e a outra sendo da urânio pura ( $\text{UO}_2$ ). Para as amostras moídas previamente ao tratamento térmico, por 3 e 12 horas (figuras 4.6(b) e 4.6(c)), foi observada uma única estrutura, esta atribuída à solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$ . Ou seja, nesta temperatura houve a dissolução completa da gadolínio na estrutura da urânio.

## Amostras com X = 15%

Um comportamento similar ao mostrado na série anterior de difratogramas é observado para as amostras com X = 15%, não-moída e como-moídas (figura 4.3). Agora, apesar de uma concentração inicial maior de  $Gd_2O_3$  (figura 4.3(a)), este composto está virtualmente exaurido já nas primeiras horas de moagem (figura 4.3b). Como antes, os picos de raios-X vão se alargando e se deslocando na direção de ângulos maiores, à medida que o tempo de moagem aumenta.

Na figura 5.2, expansões análogas à da figura 5.1 são apresentadas onde, de novo, se pode perceber o efeito da moagem no parâmetro de rede. Como para X = 7%, não há, para X = 15%, evidências da formação de novas fases, pois não se verifica o surgimento de novos picos. Na figura 5.2(a) são apresentadas apenas as amostras não-moída e como-moídas. Nas figuras 5.2(b) e 5.2(c) são apresentadas as amostras tratadas termicamente, não-moída e moídas em diferentes tempos de moagem. Observa-se na figura 5.2(b), para as amostras moídas e tratadas a 1300°C, um deslocamento para ângulos maiores, similar ao da série X = 7%. Além de deslocar-se um pouco para ângulos maiores, a própria forma do pico indica que há 2 fases formadas nessa temperatura. A exceção fica para a amostra que não passou pela moagem prévia, que parece apresentar 3 fases sendo, uma delas, gadolínia livre. Já na figura 5.2(c), para as moídas e tratadas a 1600°C, é observado um par de picos ( $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ ) similar ao da estrutura da urânio, mas deslocado para ângulos maiores, indicando a dissolução completa da gadolínio na estrutura da urânio. Isto é comprovado com a diminuição do parâmetro de rede, mostrada na tabela 4.3. O mesmo não acontece para a amostra que não passou pela moagem prévia, ainda que tratada a 1600°C.

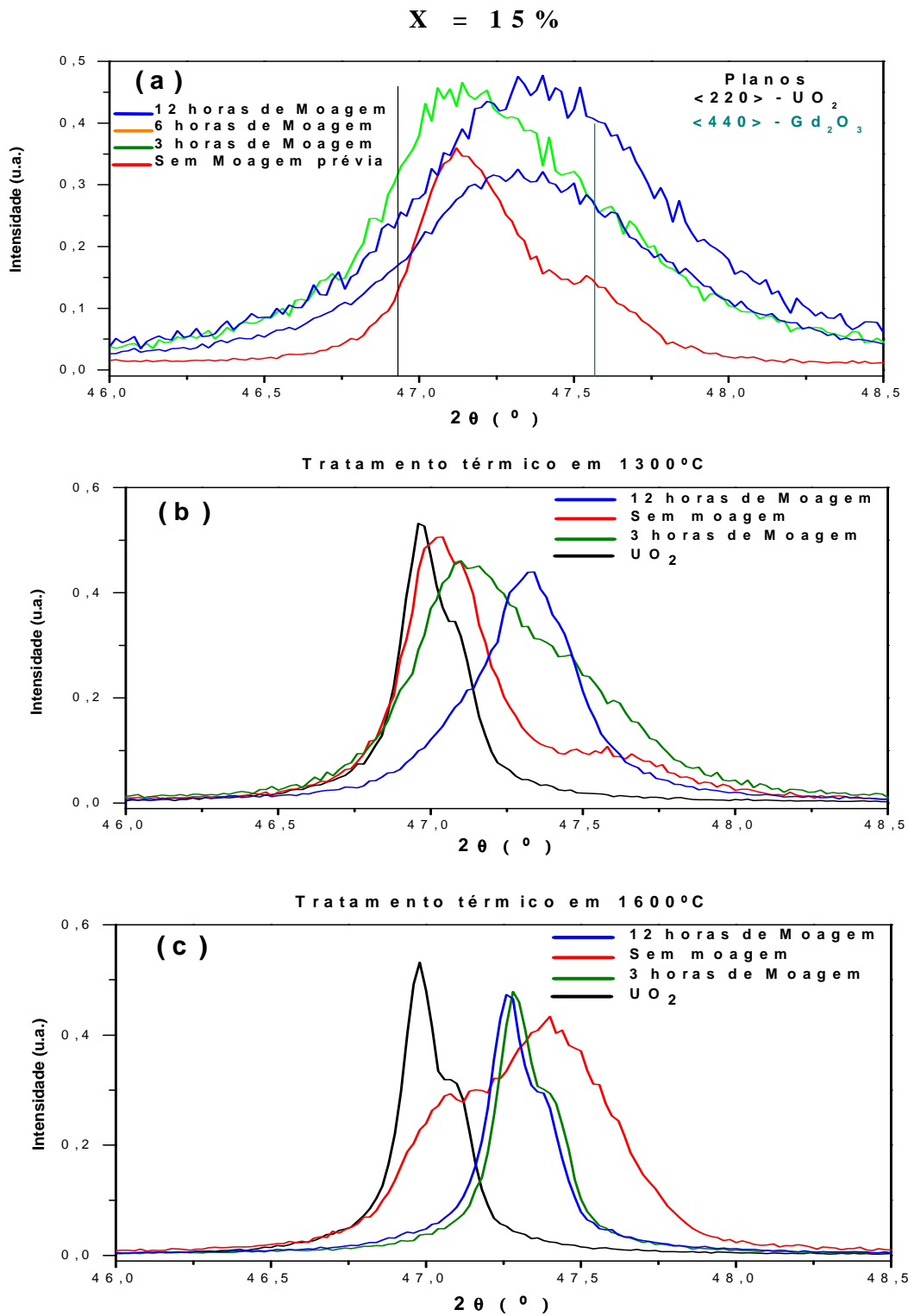


Figura 5.2: Expansões do intervalo angular que contém os picos  $\langle 220 \rangle$  da urânia e  $\langle 440 \rangle$  da gadolínia, tomados a partir das figuras 4.3, 4.7 e 4.8, para as amostras com  $X=15\%$ : (a) como-moídas, (b) moídas e tratadas a 1300 $^{\circ}\text{C}$  e (c) moídas e tratadas a 1600 $^{\circ}\text{C}$ .

Em (a) as barras indicam as posições angulares (para  $K_{\alpha 1}$ ) dos picos  $\langle 220 \rangle$  e  $\langle 440 \rangle$  do  $\text{UO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Para efeitos de comparação em (b) e (c) foram acrescentados (em preto) o pico  $\langle 220 \rangle$  da  $\text{UO}_2$  pura, e tratada nas respectivas temperaturas.

Na amostra tratada a  $1300^\circ\text{C}$ , sem moagem previa, (figura 4.7(a)) observa-se à existência de 3 estruturas. Como antes, das isomorfias, uma delas é atribuída à solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$  e a outra é referente à urânio pura ( $\text{UO}_2$ ), de acordo com o parâmetro de rede constante na tabela 4.5. A terceira estrutura pertence à  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbica. Já as amostras moídas por 3 e 12 horas (figuras 4.7(b) e 4.7(c)), estas apresentam apenas 2 estruturas. A primeira refere-se à solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$  e a segunda à urânio pura. Quando tratada a  $1600^\circ\text{C}$ , verifica-se que na amostra não-moída (figura 4.8(a)) ainda coexistem 2 fases, a solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$  e a urânio pura ( $\text{UO}_2$ ). Diversamente as amostras pré-moídas (figuras 4.8(b) e 4.8(c)) apresentam uma única fase, a solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$ .

Assim, observa-se para ambas as concentrações anteriores que, quando as amostras são submetidas à moagem de alta energia e depois tratadas termicamente em  $1600^\circ\text{C}$ , apresentam uma única estrutura referente à fase da fluorita e uma diminuição significativa no parâmetro de rede. Em ambos os casos, isto se deve à dissolução da  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  na rede na  $\text{UO}_2$ .

### **Amostras com X = 80%**

Na série para  $X = 80\%$ , os picos da fase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbica são nitidamente revelados no difratograma da amostra sem moagem prévia (fig. 4.4(a)). Nota-se, também, evidências da formação da fase  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$  nos difratogramas das amostras moídas. Na



figura 5.3 expansões em torno dos picos <440> da gadolína e, <214> e <410> da  $UGd_6O_{12}$  são apresentadas. Não se observa o mesmo deslocamento dos difratogramas anteriores, certamente devido à exaustão da urânia, “pura” ou na forma de solução sólida (i.e.,  $(U, Gd)O_2$ ). Por outro lado, observa-se a formação por mecano síntese da fase  $UGd_6O_{12}$ .

Na figura 5.3(a) são apresentadas varreduras do intervalo angular que contém os picos <214> e <410> da  $UGd_6O_{12}$  e <440> da gadolína. Já na figura 5.3(b) é observado que a moagem de alta energia contribuiu significativamente para a formação da fase  $UGd_6O_{12}$ .

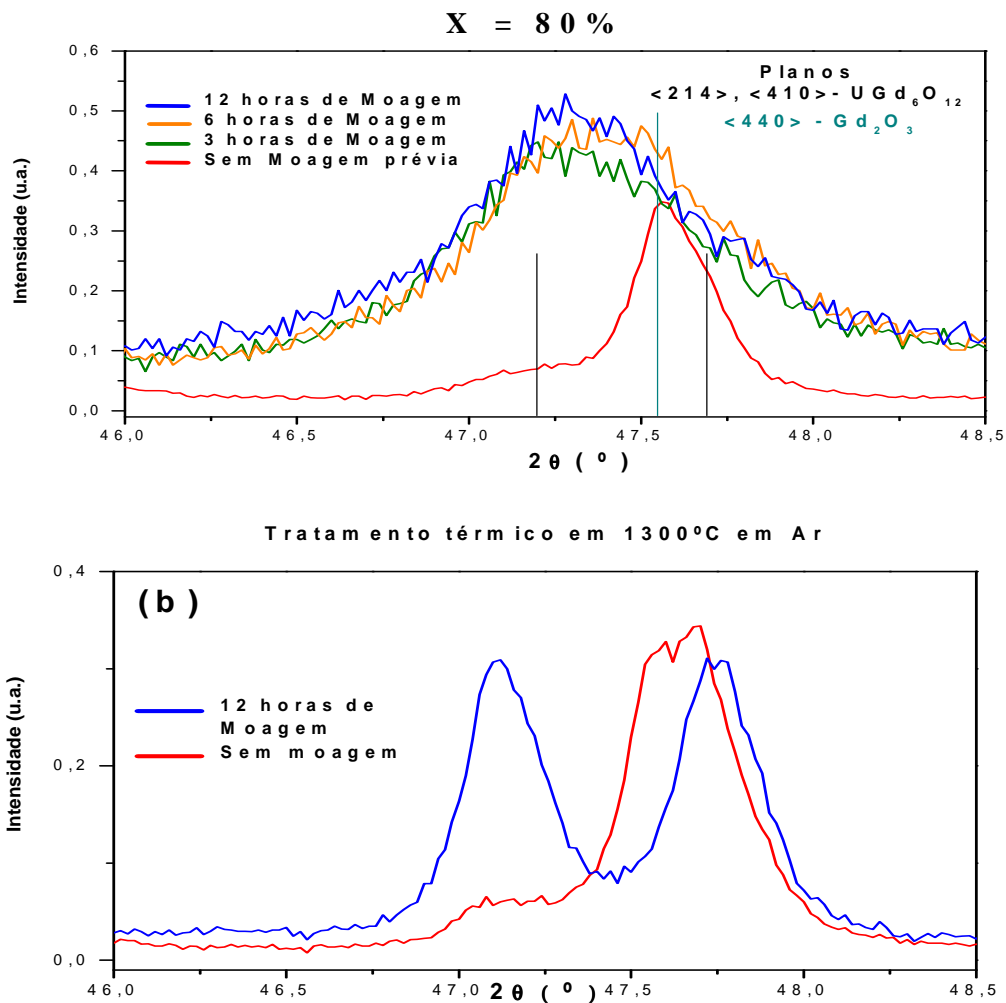


Figura 5.3: Varreduras do intervalo angular que contém os picos <214> e <410> da  $UGd_6O_{12}$  e <440> da gadolína, tomados a partir dos difratogramas das amostras X = 80%: (a) amostras não tratadas e (b) tratadas a 1300°C em atmosfera livre.

O difratograma da amostra com  $X = 80\%$ , não-moída, tratada a  $1300^{\circ}\text{C}$  (figura 4.9(a)) revela a existência de 3 fases. A primeira, que ocorre em pouca quantidade, é a solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$ . A segunda fase, considerando o critério de quantidade, é referente à fase romboedral  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$ . A terceira fase é atribuída à  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cúbica, que aparece em quantidade bem maior devido à grande quantidade inicial de gadolínia na amostra. Já na amostra moída por 12 horas (figura 4.9(b)), ocorre apenas uma única fase, o  $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$  romboedral. As medidas de TG/DTA estão apresentadas na figura 5.4.

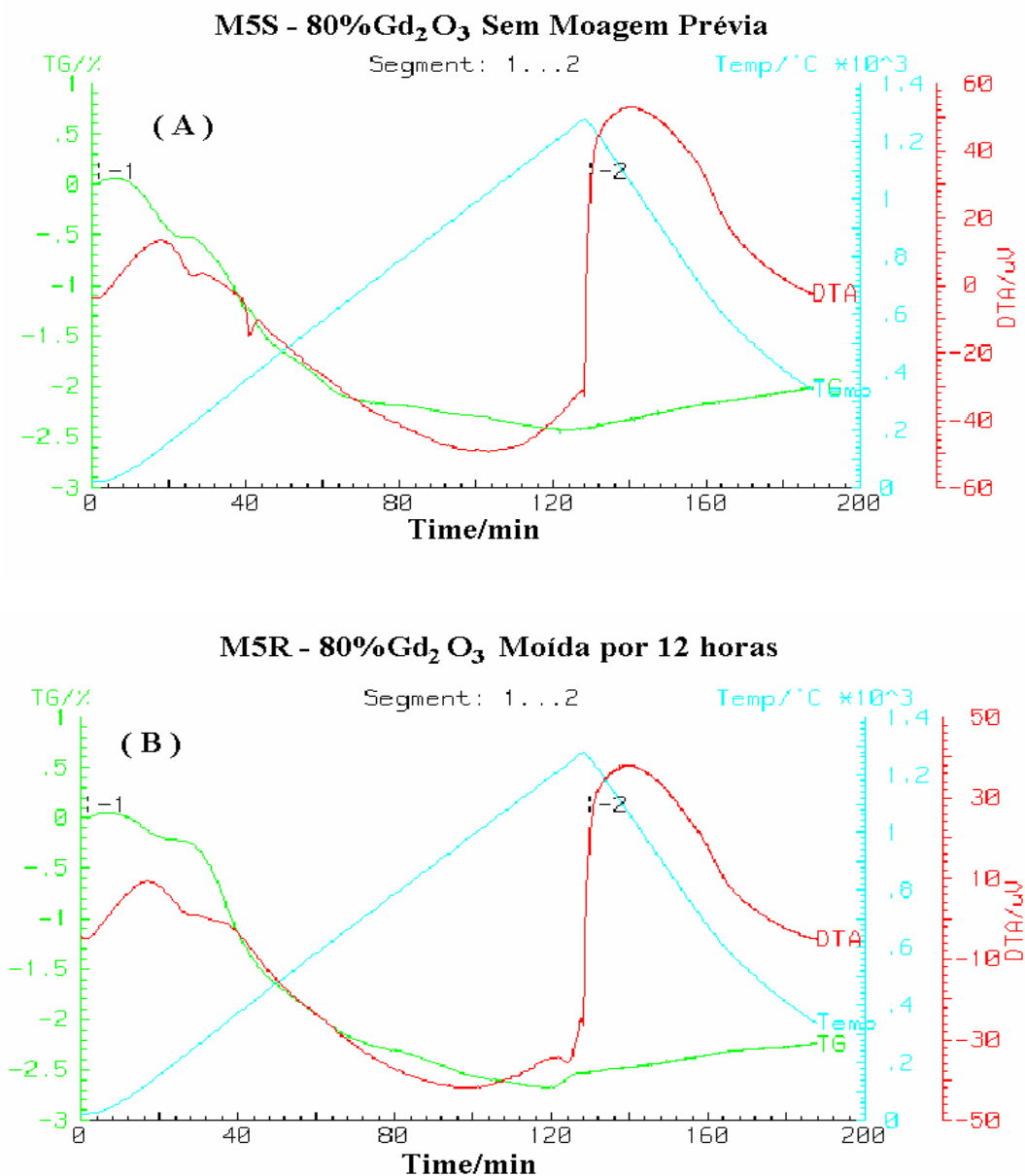


Figura 5.4: Medidas de TG/DTA feitas em atmosfera livre, até a temperatura de  $1300^{\circ}\text{C}$ : sem moagem prévia (a) e com amostra moída por 12 horas (b).

Observa-se em ambas as figuras que há uma transição de fase próximo de 1300°C. Na figura 5.4(a), essa transição é, plausivelmente, devido à formação da fase romboedral ( $UGd_6O_{12}$ ) e da fase cúbica ( $(U, Gd)O_2$ ) (cf. tabela 4.4). Já na figura 5.4(b) observa-se a mesma temperatura de transição, porém nessa amostra houve a formação completa da fase romboedral ( $UGd_6O_{12}$ ), sem nenhuma sobra de gadolínia livre, o que não aconteceu no caso anterior. A formação de 100% da fase romboedral se deve muito provavelmente a moagem de alta energia que foi submetida a amostra, que no caso anterior não ocorreu, pois teve 66,32% de gadolínia livre, o que mostra que a moagem de alta energia por 12 horas contribuiu de forma significativa para a formação completa da fase romboedral.

## Capítulo 6

### Conclusões

- As amostras como-recebidas, com  $X = 7$  e  $15\%$ , tratadas termicamente em  $1600^{\circ}\text{C}$ , apresentaram duas estruturas isomorfas, do tipo fluorita. Para a amostra com  $X = 15\%$ , tratada a  $1300^{\circ}\text{C}$ , uma terceira fase referente à gadolínia residual é identificada;
- As amostras com  $X = 7$  e  $15\%$ , moídas e tratadas termicamente em  $1300^{\circ}\text{C}$  por 3 horas, apresentaram duas estruturas isomorfas, do tipo fluorita, uma correspondendo à urânio “pura” e outra a uma solução sólida  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$  produzida por uma reação de interdifusão da gadolínia na urânio. Nas amostras submetidas ao tratamento térmico em  $1600^{\circ}\text{C}$ , observa-se que a gadolínio é completamente dissolvida na rede da urânio, resultando apenas uma solução sólida, com a urânio precursora totalmente exaurida;
- O aumento da concentração inicial de gadolínio diminui a densidade das pastilhas sinterizadas. No entanto, o aumento no tempo de moagem e o aumento da temperatura de sinterização de  $1300^{\circ}\text{C}$  para  $1600^{\circ}\text{C}$ , contribuíram para o aumento desta densidade. À medida que o tempo de moagem aumenta, a fração da fase  $(\text{U}, \text{Gd})\text{O}_2$  também aumenta;
- O parâmetro de rede das soluções sólidas  $(\text{U}_{1-y}, \text{Gd}_y)\text{O}_2$  decresce com a concentração inicial de gadolínio;
- As amostras da série com  $X = 80\%$ , revelaram uma transição de fase em aproximadamente  $1300^{\circ}\text{C}$ . Para amostra não-moída essa transição é devido à formação de  $10,32\%$  da fase romboedral  $(\text{UGd}_6\text{O}_{12})$  e de  $23,36\%$  da fase cúbica

$(\text{U, Gd})\text{O}_2$ . Na amostra moída por 12 horas, verificou-se a formação completa da fase romboedral ( $\text{UGd}_6\text{O}_{12}$ ).

## Capítulo 7

### Referências Bibliográficas

[1] <http://www.quiprocura.net/energian.htm>.

[2] <http://www.mar.mil.br/ctmsp/energ nuc.htm>.

[3] Ivashita, F. F. (2006). Caracterização Estrutural e das Propriedades Hiperfinas de Compostos  $\text{UO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$  Sinterizados. Dissertação de Mestrado em Física. Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá. 119 pp.

[4] <http://www.cnen.gov.br>.

[5] Song, K. W. (2001). A mechanism for the sintered density decrease of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  pellets under an oxidizing atmosphere. *Journal of Nuclear Materials*, **288**: 92-99.

[6] Miyake, C. (1986). Formation of solution of  $\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$  by Co-precipitation method. *Journal of Nuclear Materials*, **138**: 142-144.

[7] Gündüz, G. (1991). Pore size distributions in uranium dioxide and uranium dioxide-gadolinium oxide fuel kernel produced by sol-gel technique. *Journal of Nuclear Materials*, **178**: 212-216.

- [8] Fukushima, S. (1982). The effect of gadolinium content on the thermal conductivity of near-stoichiometric (U, Gd)O<sub>2</sub> solid solutions. *Journal of Nuclear Materials*, **105**: 201-210
- [9] Wada, T., Noro K. and Tsukui, K. (1973). Proc. Intern. Conf. on Nuclear Fuel Performance, London. *The British Nuclear Energy Society*; 63.
- [10] Riella, H. G. (1991). UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solution Formation From Wet and Dry Processes. *Journal of Nuclear Materials*, **178**: 204-211.
- [11] Leyva, A. G., Veja, D., Trimarco, V., Marchi D. (2002). Homogeneity characterisation of sintered (U, Gd)O<sub>2</sub> pellets by X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, **303**: 29-33.
- [12] Riella, H. G., Martinez, L. G. and Imakuma, K. (1988). Determination of Crystallite Size in UO<sub>2+x</sub> Powder by X-ray Diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, **153**: 71-75.
- [13] <http://www.xtal.iqfr.csic.es/cgi-bin/icsd/passwd/icsd.cgi>. Acedido em 23 de março de 2007.
- [14] Hintzen, H. T. and Noort, H. M. V. (1988). Investigation of luminescent Eu-doped sesquioxides Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = In, Sc, Y, La, Gd, Lu) and some mixed oxides by <sup>151</sup>Eu Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids*, **49**: 873-881.

- [15] Arquivo JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Disponível em CD-Rom. (2000).
- [16] Galasso, F. S. (1970). Structure and properties of inorganic solids. *Pergamon Press – Oxford*.
- [17] Bloor, D., Brook, R. J., Flemings, M. C. and Mahajan, S. (1994). The encyclopedia of advanced materials. Oxford: Pergamon Press.
- [18] Suryanarayana, C. (1999). Editor. Non-equilibrium processing of materials. Oxford: Pergamon Press.
- [19] Liebermann, H. H., (1993). Rapidly solidified alloys: Processes, structures, properties, applications. New York.
- [20] Anantharaman, T. R. and Suryanarayana, C. (1987). Rapidly solidified metals - a technological overview. *Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications*.
- [21] Koch, C. C. and Cahn, R.W. (1991) Processing of metals and alloys. *Materials Science and Technology - a comprehensive treatment.*, **15**: 193-245.
- [22] Suryanarayana, C. (1995) Bibliography on mechanical alloying and milling. *Cambridge International Science Publishing*.
- [23] Suryanarayana, C. (1996). *Metals and Materials*; **2**: 195-209.



- [24] Murty, B. S. and Ranganathan, S. (1998) *Internat Mater Rev*; **43**: 101-41.
- [25] Lai, M. O. and Lu, L. (1998). *Mechanical alloying. Kluwer Academic Publishers.*
- [26] Upadhy, K. (1993). *Plasma synthesis and processing of materials. Warrendale, PA: TMS.*
- [27] Bickerdike, R. L., Clark, D., Easterbrook, J. N., Hughes, G., Mair, W. N., Partridge, P.G. and Ranson, H. C. (1984). *Internat J. Rapid Solidification*; **1**: 305-25.
- [28] Turnbull. D. (1981). *Metall Trans*; **12A**: 695-708.
- [29] Suryanarayana, C. (2001). *Mechanical alloying and milling. Progress in Materials science, 46*: 1-184.
- [30] Shingu, P. H., Henein, H. and Oki, T. (1993) *Processing materials for properties. Warrendale, PA: TMS, 12*: 75-80.
- [31] Froes, F. H., Suryanarayana, C., Russell, K., Ward, C. C. M., Singh, J. and Copley, S. (1994). *Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials. Warrendale, PA: TMS, 1-21.*
- [32] Froes, F. H., Suryanarayana. C., Russell, K., Li, C.G. (1995) *Mater Science and Engineer*; **A192/193**: 612-23.

- [33] El, E. M. S., Aoki, K., Suzuki, K. (1990). *Journal Less-Common Metals*; **167**: 113-8.
- [34] Jangg, G., Kuttner, F. and Korb, G. (1975). *Aluminium*; **51**: 641-5.
- [35] Jangg, G., Arzt, E. and Schultz, L. (1989). New materials by mechanical alloying techniques. *Oberursel, Germany: DGM Informationgesellschaft*; 39-52.
- [36] McCormick, P. G. (1995). *Mater Trans. Japan Inst. Metals* **36**: 161-9.
- [37] Luton, M. J., Jayanth, C. S., Disko, M. M., Matras, M. M., Vallone, J. McCandlish, L. E., Polk, D. E., Siegel, R. W. and Kear, B.H. (1989). Multicomponent ultrafine microstructures. *Mater Res. Soc.*; **132**: 79-86.
- [38] Biondo, V. (2005). *Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema  $Fe_x(Cr_2O_3)_{1-x}$  Submetido à Moagem de Alta Energia*. Dissertação de Mestrado em Física. Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 135 pp.
- [39] Luciano A. (2004). *Síntese e Caracterização de Compostos obtidos por Moagem de alta energia do sistema Fe-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Dissertação de Mestrado em Física. Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 141 pp.
- [40] Yamada, K. and Koch, C. C. (1993). *J. Mater Res*; **8**: 26.

- [41] Thümmeler, F. and Oberacker, R. (1993). Introduction to powder metallurgy. *The Institute of Materials*; 12.
- [42] Cótica, L. F. (2005). Propriedades Estruturais e Magnéticas do Sistema alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – alfa- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submetido à moagem de alta energia. Tese de Doutorado em Física. Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 190 pp
- [43] Kaloshkin, S. D., Tomlin, I. A., Andrianov, G. A., Baldokhin, U. V. and Shelekhov, E. V. (1997). *Mater Sci Fórum*; **235-238**: 565.
- [44] Suryanarayana, C. (1995). *Intermetallics*; **3**: 153-60.
- [45] Padella, F., Paradiso, E., Burgio, N., Magini, M., Martelli, S., Guo, W. and Iasonna, A. (1991). *J. Less-Common Metals*; **175**:79-90.
- [46] Suryanarayana, C., Ivanov, E., Noufi, R., Contreras, M. A. and Moore, J. J. (1999). *J. Mater Res.*; **14**: 83-377.
- [47] Guo, W., Iasonna, A., Magini, M., Martelli, S. and Padella, F. (1994). *J. Mater Sci.*; **29**: 2436-44
- [48] Gerasimov, K. B., Gusev, A. A., Ivanov, E. Y. and Boldyrev, V. V. (1991). *J. Mater Sci*; **26**:2495-500.
- [49] Liu, L., Casadio, S., Magini, M., Nannetti, C. A., Qin, Y., Zheng, K. (1997). *Mater Sci. Forum*; **235- 238**: 163-8.

- [50] Atzmon, M. (1990) *Phys. Rev. Lett.*; **64**: 487-90.
- [51] Gavrilov, D., Vinogradov, O., Shaw, W. J. D., Poursartip, A. and Street, K. (1995). *Proc. Inter. Conf. on Composite Materials, ICCM-10*; **III**: 11.
- [52] Gilman, P.S., Benjamin, J.S. (1983). *Annu Rev. Mater. Sci.*; **13**: 279-300.
- [53] Takacs, L. and Pardavi, H. M. (1994). *J. Appl Phys*; **75**: 5864-6.
- [54] Chin, Z. H. and Perng, T. P. (1997). *Mater Sci Forum*; **235-238**:121-6.
- [55] Kis, V. and Beke, D. L. (1996). *Mater Sci Forum*; **225-227**: 465-70.
- [56] Young, R. A. (1995). *The Rietveld Method*; Oxford University Press, New York;.
- [57] Ruggiero, M. A. G. and Lopes, V. L. R. (1987). *Cálculo Numérico Aspectos Teóricos e Computacionais*; McGraw-Hill, Campinas.
- [58] Rodriguez-Carvajal, J. (1990). FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congresso f the IUCr, Toulouse*; 127.