

Reginaldo Barco

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DE CERÂMICAS UO2 – Gd2O3

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Junior

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, março de 2002.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA MESTRADO EM FÍSICA LABORATÓRIO DE MATERIAIS/CTM-ARAMAR

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DE CERÂMICAS $UO_2 - Gd_2O_3$

Banca examinadora: Andrea Paesano Júnior (orientador) Marcos Antonio Zen Vasconcellos (IF/UFRGS) Antônio José Palangana (DFI/UEM) João Batista Marimon da Cunha (suplente – IF/UFRGS) Marlete Aparecida Zamprônio (suplente – DFI/UEM)

RESUMO

Pastilhas cerâmicas do tipo UO₂-X% Gd₂O₃ foram preparadas por sinterização dos óxidos precursores, urânia e gadolínia, em atmosfera de H2-N2 , por 4h e na temperatura de 1.700° C, compactados na forma de pó a diferentes pressões, nas composições X = 0, 3, 7 e 10% em massa. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X e por medidas de difusividade térmica. Os espectros de raios-X foram analisados por dois métodos: ajuste individual dos picos e refinamento através do Método de Rietveld, utilizando-se o programa Fullprof. Por ambos os métodos, a análise revelou que a sinterização, no tempo e temperatura em que foi realizada, induz à difusão da gadolínia na urânia, resultando num material no qual coexistem uma fase urânia "pura" (UO₂) e uma fase solução sólida, (U_{1-v},Gd_v)O₂, ambas com a estrutura da fluorita. O parâmetro de rede da fase urânia mostra-se ou constante ou diminuindo com a concentração X, dependendo do método de análise considerado. Por outro lado, o parâmetro de rede da fase solução sólida diminui quando X aumenta. A difusividade térmica, $\alpha(T)$, foi medida através do método "*laser-flash*", no intervalo de temperaturas de $100^{\circ}C \le T \le 1200^{\circ}C$. A rotina matemática aplicada na determinação da difusividade é feita in situ, por um microprocessador integrante do difusívimetro utilizado, e baseia-se no método de R. Cowan. A partir de $\alpha(T)$, a condutividade térmica, $k(T) = \alpha(T) C_p(T) \rho$, foi calculada utilizando-se uma equação empírica para o calor específico, Cp (T). Observa-se que a condutividade, como comportamento geral, diminui com a temperatura de acordo com a equação k=1/(A+BT), onde A e B revelam depender da concentração inicial de gadolínia e da porosidade total da pastilha, P. Esta dependência é tal que, para uma determinada temperatura, a condutividade térmica diminui com o aumento de X ou P. Em altas temperaturas, e para as maiores concentrações, é possível representar a resistividade térmica por $R=1/k=A+BT-CT^2$, uma vez que ocorre um afastamento de linearidade na função R(T) para aquelas amostras.

ABSTRACT

Ceramic pellets of UO₂-X%wtGd₂O₃ were prepared by sintering urania and gadolinia powders, in H₂-N₂ atmosphere, for 4 hours at a temperature of 1,700°C, compacted with different pressures, in the compositions X = 0, 3, 7 and 10. The samples were characterized by X-ray diffractometry and thermal diffusivity measurements. The X-ray spectra were analyzed by two methods: individual fit of the peaks and Rietveld's refinement (Fullprof Program). In both methods, the analysis revealed that sintering in the time and temperature above produces the diffusion of gadolinia in urania, resulting in a mixed oxide where a "pure" urania phase (UO₂) and a solid solution phase $(U_{1-v},Gd_v)O_2$ coexist, with the structure of fluorite. The lattice parameter of the urania phase obtained from the diffractometry analysis showed or to remain constant either to decrease with the concentration X, depending on the analysis method adopted. By the other side, the lattice parameter of the solid solution phase decreases with increasing X. The thermal diffusivity, $\alpha(T)$, was measured by using the "laser-flash" method in the temperature range of $100^{\circ}C \le T \le 1,200^{\circ}C$. The mathematical routine applied in the determination of diffusivity is based on the R. Cowan model and was run in situ by a microprocessor that integrates the diffusivimeter set. Making use of an empirical equation for the specific heat $C_p(T)$, the thermal conductivity, $k(T) = \alpha(T) C_p(T) \rho$, was calculated. It can be observed that the conductivity for every composition decreases with temperature according to the equation k=1/(A+BT), where A and B reveal to depend on the initial gadolinia concentration and on the total porosity of the pellet P. For a given temperature the thermal conductivity decreases with the increasing of X or P. At more elevated temperatures it is possible to express the thermal resistance by R = 1/k = A + 1/kBT - CT^2 due to a deviation of linearity in the function R(T), more evidently observed for higher concentrations.

DEDICATÓRIA

A minha falecida avó materna, que com toda sua paciência, apoiou-me em tudo que eu precisasse;

Aos meus pais e irmão, que sempre acreditaram e deram, além de muito carinho, força para realizar meus projetos;

A Claudia B. do Nascimento, por seu jeito especial de estar em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pois sem a Sua presença, tenho certeza de que não teria realizado este, ou qualquer outro trabalho;

Aos meus amigos, da UEM e de fora dela, pelo convívio;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior, por sua compreensão;

Ao CTM-ARAMAR-SP, especialmente ao Laboratório de Materiais Nucleares, pela oportunidade;

Ao CF Luciano Pagano Júnior (LABMAT/ARAMAR), pela disponibilidade das facilidades experimentais;

Ao Thomaz A. G. Restivo e demais companheiros do LABMAT/ARAMAR, pelo suporte técnico;

Aos funcionários e professores do DFI/MFI-UEM;

A CAPES, que através de todos os brasileiros, financiou esta pesquisa.

A todos, enfim, que tornaram possível a realização deste trabalho.

ÍNDICE

1	INTROD	UÇÃO	08	
2	USINAS	NUCLEARES E COMBUSTÍVEIS: ASPECTOS GERAIS	11	
	2.1 Reator	res e Usinas Nucleares	11	
	2.2 O Cor	nbustível UO ₂	14	
	2.3 Caract	terísticas Térmicas e Estruturais	18	
	2.4 A Adi	ção de Gd_2O_3	22	
3	CARACT	ERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DO COMBUSTÍV	ΈL	
	UO ₂ -Gd ₂	O ₃ – O ESTADO DA ARTE	24	
	3.1 Introd	ução	24	
	3.2 Uma I	Breve Revisão Bibliográfica	24	
4	DESCRIÇ	ÇÃO EXPERIMENTAL	29	
	4.1 Introd	ução	29	
	4.2 Prepar	ração das Amostras	29	
	4.2.1	Mistura dos pós	29	
	4.2.2	Pastilhamento	30	
	4.2.3	Sinterização	31	
	4.3 Técnicas de análise			
	4.3.1	Difratometria de raios-X	33	
	4.3.2	Difusividade térmica	33	
5	RESULT	ADOS EXPERIMENTAIS	36	
	5.1 Introc	lução	36	
	5.2 Difra	ção de raios-X	36	
	5.3 Difus	ividade térmica	42	
6	ANÁLISI	E E DISCUSSÃO	45	
	6.1 Raios	s-X	45	
	6.2 Difus	ividade/Condutividade térmica	58	

7	CONCLUSÕES			
APÊNDICES				
	A. Fundamentação Teórica	70		
	A.1 Considerações Gerais	70		
	A.2 O Modelo de Parker	70		
	A.3 O Modelo de Cowan	73		
	B. O Método de Rietveld e o Fullprof	82		
8	BIBLIOGRAFIA	86		

1. INTRODUÇÃO

Há várias décadas que a energia nuclear é utilizada para fins de geração de eletricidade. Em alguns países a fração da oferta de energia elétrica, que é de origem nuclear, aproxima-se dos 80%. A relação entre a oferta de energia e o *status* econômico de qualquer país é estreita e conhecida. Neste sentido, é evidente a importância do domínio da tecnologia nuclear para o desenvolvimento global de uma nação.

O avanço tecnológico do setor passa pela melhoria dos projetos de reatores nucleares, pela otimização das plantas das usinas, capacitação e treinamento constantes de pessoal e o desenvolvimento de combustíveis mais eficientes, entre outros.

O combustível nuclear mais largamente empregado por todos os países que dispõem de usinas nucleares tem sido o UO₂, composto este também conhecido por urânia. Particularmente sobre as propriedades deste óxido, existe um enorme arsenal de conhecimentos acumulado pelos países produtores de energia nuclear. Por tratar-se de conhecimento estratégico, é óbvio que este conhecimento nem sempre está disponível, digamos "academicamente", na forma de artigos publicados em periódicos científicos. Ainda assim, é sabido que a pesquisa e o desenvolvimento por combustíveis de melhor rendimento e/ou mais adequados à obtenção de energia nuclear é permanente e muito intensa.

Uma das formas mais intensamente exploradas ao longo dos últimos anos tem sido a investigação de materiais "enriquecidos" quimicamente. Neste sentido, a adição de óxidos de Terras-Raras ao UO₂, na forma de "veneno queimável", tem sido muito testada experimentalmente e, mesmo, empregado como tecnologia viável, sempre com o intuito de se melhorar o desempenho dos geradores nucleares. Esses materiais, adicionados ao óxido puro tradicional, têm-se mostrado eficazes quando o objetivo é estender o ciclo do combustível do reator. Ao diminuir o tempo médio de interrupção no suprimento de energia por uma planta nuclear, o combustível torna-se um fator de eficiência energética com relevante importância. Fatores econômicos são, assim, grande impulsionadores desse tipo de pesquisa.

Entre tantos outros óxidos, a adição do óxido de gadolínio, ou gadolínia (Gd_2O_3), constitui-se na opção tecnológica mais solidamente consagrada. O uso de pastilhas de óxido combustível, com concentrações em torno de 7% em peso de gadolínia em urânia, é hoje comum em várias centrais nucleares.

É patente, no entanto, que a aplicação de tal tecnologia deve ser acompanhada de uma capacitação de pessoal para a avaliação das propriedades de transporte térmico e da caracterização estrutural de tal material.

Já há alguns anos, o Centro Tecnológico da Marinha (CTM) - ARAMAR-SP vem desenvolvendo e fabricando o combustível urânia-gadolínia. Este combustível é fornecido para as plantas de Angra I e Angra II.

A necessidade de um estudo sistemático das propriedades estruturais e térmicas de tal composto fez surgir a oportunidade de uma colaboração entre o Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá e o CTM. De um lado (Marinha) o interesse na sistematização e interpretação de resultados que vinham sendo coletados e de, outro (DFI/UEM), o interesse na formação de recursos humanos em nível de pós-graduação na área de materiais.

Assim, este trabalho desenvolveu-se no contexto de uma parceria em que o CTM, em particular o Laboratório de Materiais Nucleares, disponibilizou sua infra-estrutura física e de pessoal técnico e o Departamento de Física da UEM entrou com a estrutura de pós-graduação.

Consonantemente, neste trabalho produzimos pastilhas, tanto de UO₂ pura, quanto com Gd_2O_3 adicionadas em UO₂, em algumas concentrações preestabelecidas, e as analisamos do ponto de vista dos comportamentos estrutural e térmico do combustível. Muito embora algumas das abordagens do atual trabalho já foram tentadas por outros autores, posto que o tema é relevantemente afeito a material estratégico, a literatura não é, de fato, muito abundante quando se trata de divulgar dados que, em muitas nações são considerados "classificados" por muitos daqueles que detém a tecnologia nuclear. Ainda assim, foi possível comparar resultados com diferentes autores [1 - 9] e adquirir parâmetros de referência com relação àquelas propriedades.

Como este texto tem a pretensão de ser usado futuramente como ponto de partida para outros trabalhos a serem desenvolvidos no mesmo contexto (i.e., parceria UEM-ARAMAR), procurou-se, na medida do possível, dar um caráter didático a sua estrutura. Neste sentido, o capítulo 2 relata o funcionamento e os tipos de usinas nucleares existentes, como é o processo de fabricação do dióxido de urânio (UO₂), o que vem a ser condutividade térmica, porquê da adição de óxido de gadolínio (Gd₂O₃).

No capítulo 3, é feita uma revisão bibliográfica, analisando principalmente os resultados mais significativos previamente publicados sobre a estrutura cristalina e a condutividade térmica do sistema UO₂-Gd₂O₃.

No capítulo 4, estarão descritos os processos de preparação das amostras estudadas, bem como uma lista de todas as pastilhas preparadas. Ali, também serão descritas sucintamente as técnicas utilizadas, ou seja, a difração de raios-X e a condutividade térmica pelo método *laser-flash*.

No capítulo 5, serão dispostos os resultados experimentais obtidos, a partir da difração e das medidas de difusividade, para este trabalho.

O capítulo 6 contém a análise e a discussão de todos os resultados observados experimentalmente, incluindo comparações com dados da literatura.

Finalmente, no capítulo 7, serão apresentadas as conclusões que pudemos extrair na realização deste projeto;

No apêndice A, são desenvolvidos os modelos matemáticos sobre os quais baseiase a rotina numérica da análise feita automaticamente pelo difusivímetro empregado.

No apêndice B, são comentados alguns aspectos básicos do programa Fullprof, utilizado como instrumento do método de Rietveld.

2. USINAS NUCLEARES E COMBUSTÍVEIS: ASPECTOS GERAIS

2.1 Reatores e Usinas Nucleares

Os reatores nucleares usam como princípio básico a fissão do núcleo de isótopos instáveis, provocada pelo choque de nêutrons com velocidade moderada e energias determinadas. Cada fissão gera uma grande quantidade de energia (200MeV), produtos radioativos (¹³⁷Ce, ¹³¹I e ⁹⁰Sr) e nêutrons de altas energias. A liberação de nêutrons a partir do choque inicial, gera uma reação em cadeia que, sendo controlada, pode ser utilizada sob vários aspectos, como por exemplo, fonte de emissão de nêutrons.

Os reatores de potência, equipamento utilizado na fissão do núcleo do combustível, podem ser definidos como: reatores refrigerados a gás (GCR), reatores refrigerados e moderados a água leve (LWR), reatores a água pesada (PHWR) e reatores rápidos. Devido ao fato de nos importar a eficiência do reator e a segurança, nos deteremos somente aos reatores de água leve ou do tipo LWR (*Light Water Reactor*), os quais são divididos em duas categorias:

i) O reator BWR (*Boilling Water Reactor*), que utiliza ciclo direto: a água entra no núcleo do reator ((2) na fig. 2.1), onde se encontra o elemento combustível fissionável ((4) na fig. 2.1), e se vaporiza chegando até a turbina ((6) na fig. 2.1), que é acionada para a geração de energia elétrica. Para que não haja superaquecimento do núcleo, é montado um sistema de refrigeração ((1) na fig. 2.1), externamente às barreiras de contenção ((5) na fig. 2.1). O controle da reação é feito através de barras de controle ((3) na fig. 2.1).

ii) O reator PWR (*Pressurized Water Reactor*), que utiliza ciclo indireto: a água é mantida líquida sob alta pressão na cuba do reator ((6) na fig. 2.2), atravessa um circuito primário ((1) na fig. 2.2), sendo mantida líquida. Ao passar para o circuito secundário ((2) na fig. 2.2) força a troca de calor com a caldeira ((3) na fig. 2.2), gerando o vapor de

água que aciona a turbina ((7) na fig. 2.2). Deste ponto em diante, o funcionamento é idêntico ao do reator BWR.

Em ambos os reatores, o "núcleo" consiste de conjuntos de varetas contendo um material combustível parcialmente instável, com a função de conter os elementos físseis para a reação. O material combustível mais utilizado tem sido a urânia (UO₂). Como este óxido possui a maioria de seus elementos o isótopo ²³⁸U, que é estável, ele é enriquecido com ²³⁵U, como será detalhadamente explicado mais adiante.



Figura 2.1: Reator nuclear tipo BWR [10]. (1) circuito de refrigeração; (2) núcleo do reator; (3) barras de controle; (4) elemento combustível; (5) barreira de contenção; (6) turbina de geração.



Figura 2.2: Reator nuclear tipo PWR [10]. (1) circuito primário; (2) circuito secundário; (3) caldeira; (4) barreira de contenção; (5) barras de controle; (6) núcleo do reator; (7) turbina de geração.

O reator nuclear é confeccionado respeitando-se uma estrutura de montagem que proporcione segurança no caso de vazamento, pois deve impedir a fuga de material para

o meio ambiente. Esta estrutura é chamada de barreira de proteção do reator, e é montada em várias "camadas" exemplificadas na fig. 2.3 e descritas a seguir.



Barreiras de Proteção

Figura 2.3: Barreiras de proteção de um reator nuclear 1) natureza cerâmica do combustível, que se funde a $2800^{\circ}C$; 2) zircaloy, que é o revestimento do combustível; 3) vaso de pressão, com paredes de aço; 4) blindagem radiológica; 5) vaso de contenção em aço; 6) edifício em concreto reforçado, que protege de agentes externos.

Os reatores utilizam materiais específicos para obter o freamento da velocidade dos nêutrons produzidos na fissão, fazendo com que haja, entre outros, uma alta seção de choque de espalhamento e, certamente, uma baixa seção de choque de absorção.

Esse freamento é possível com um controle de reação, usando absorvedores de nêutrons. Tais absorvedores controlam a taxa de geração e perdas de nêutrons, seja por fuga ou por absorção do núcleo. Um absorvedor pode ser usado como elemento de controle, veneno queimável ou solução homogênea de absorvedor, e tem como materiais mais utilizados: Carbeto de Boro (B_4C), liga Prata-Índio-Cádmio (80% Ag, 15% In, 5% Cd), Háfnio, ou alguns Terras-Raras.

Como a geração de calor, durante a fissão, pode ser excessiva, deve ser possível controlá-la através de materiais refrigerantes, os quais devem possuir boas propriedades de transferência de calor e, principalmente, ser um material de baixo ponto de fusão e elevado ponto de ebulição, de forma a não comprometer a eficiência térmica do reator.

Adicionado ao reator existe toda a estrutura da usina nuclear, cujo funcionamento é de fácil compreensão. Ela funciona com um princípio semelhante ao de uma usina térmica, onde o calor gerado pela combustão do material aquece a água de uma caldeira até sua vaporização e aciona uma turbina, transformando a energia mecânica de rotação

em energia elétrica. A única diferença para uma usina nuclear está na geração do calor, que é produzido pela fissão do isótopo instável do combustível nuclear no interior do reator, no caso o urânio.

2.2 O Combustível UO₂

Os combustíveis nucleares, de forma geral, são formados por elementos físseis sob diversas formas de compostos, e de materiais estruturais que servem como elementos de ligação, revestimento e estrutura. Suas características são associadas de acordo com a necessidade neutrônica, térmica ou de desempenho sob irradiação. Os principais materiais combustíveis estão em forma de ligas metálicas, cerâmicas e dispersões.

Entre as várias ligas metálicas já utilizadas como combustível, encontra-se o urânio metálico. O uso desse tipo de material metálico elementar, favorece a economia de nêutrons e a condutividade térmica, mas provoca um grande inchamento da pastilha combustível sob irradiação. É altamente reativo, quimicamente falando, e tem compatibilidade a altas temperaturas somente com dois refrigerantes, CO_2 e He.

Os materiais cerâmicos, por outro lado, são inorgânicos e não metálicos, possuem alto ponto de fusão, o que garante alto desempenho. As vantagens de uma cerâmica estão na possibilidade de utilizá-la a altas temperaturas; ter estabilidade sob irradiação, por não haver formação de fases a baixa temperatura e possuir alta resistência à corrosão, sendo compatível com o revestimento, geralmente zircaloy, e com o refrigerante usado no reator.

A urânia apresenta-se mais comumente sob a forma de pastilhas cilíndricas sinterizadas, com densidade entre 92 e 95% DT^a. Como a condutividade térmica é baixa e a potência gerada no reator é elevada, é inevitável que haja um alto gradiente térmico na pastilha, causando grande tensão térmica e, possivelmente, rachaduras na pastilha com conseqüentes quedas na condutividade térmica.

Procede-se à fabricação do elemento combustível em um ciclo, chamado de ciclo do combustível, o qual envolve seis etapas descritas a seguir.

^a DT= Densidade teórica. Valor percentual referente a densidade específica do material. Ao se dizer 92%DT, está se referindo que a amostra contem 8% de sua dimensão total formada por poros.

- <u>Mineração</u>: após a descoberta da jazida e avaliado o potencial econômico, iniciam-se os processos de mineração e coleta. Em seguida o mineral é levado ao beneficiamento pela usina, onde o urânio é extraído do minério, purificado e concentrado em um sal amarelado, conhecido como "*yellowcake*" (U₃O₈);
- <u>Conversão</u>: nesta etapa, o *yellowcake* é convertido em hexafluoreto de urânio (UF₆) gasoso;
- <u>Enriquecimento:</u> é o processo onde o urânio recebe adição de isótopos instáveis. Na natureza existe cerca de 0,7% de ²³⁵U adicionado ao ²³⁸U. O processo de enriquecimento faz com que a percentagem aumente para valores entre 2 e 5%, tornando o urânio com maior quantidade de isótopos fissionáveis. A tecnologia de enriquecimento inclui um processo de centrifugação do gás UF₆;
- <u>Reconversão</u>: o gás, é então, reconvertido em sua forma sólida (pó), mas agora em dióxido de urânio (UO₂);
- <u>Fabricação de pastilhas:</u> o pó é prensado em pastilhas de UO₂, em preparação para a "queima";
- <u>Elemento combustível</u>: as pastilhas são, então, dispostas em varetas de zircaloy e inseridas no reator para a geração de energia, cada conjunto de varetas é chamado de um elemento combustível.

Um importante artigo de revisão foi publicado recentemente por **J. K. Fink** [11], o qual faz uma avaliação sobre propriedades térmicas do combustível UO₂, considerando a cerâmica sólida e líquida. O leitor interessado deve dirigir-se a esse trabalho pois, um grande número de dados coletados em vários artigos foi avaliado.

O gráfico mostrado na fig.2.4 é emblemático deste trabalho. Reunindo resultados de outros autores. Fink mostra como diminui a condutividade térmica com a temperatura.

Também é possível verificar-se na figura que, para altas temperaturas, a condutividade tende a crescer um pouco. Isto se deve ao fato de que há uma mudança de estado físico da cerâmica na região de aproximadamente 2670K.

A fig. 2.5 considera os valores do calor específico para a mesma região de temperatura da condutividade térmica. Nos valores de temperatura em torno da temperatura ambiente até 1.000K, há um aumento governado pelas vibrações harmônicas da rede, que se aproximam do modelo de Debye. Entre 1.000 e 1.500K, o calor específico aumenta de acordo com as vibrações anarmônicas da rede, o que caracteriza uma expansão térmica. De 1.500 a 2.670K, o aumento é devido a formação de defeitos eletrônicos na rede com a contribuição de defeitos de Frenkel.



Figura 2.4: Comparação de dados de condutividade térmica [11] do UO₂ x T.

Com base na curva da fig. 2.5, Fink propõe uma equação para o calor específico da urânia dada por:

$$c_{p} = \frac{C_{1}\theta^{2}e^{\theta/T}}{T^{2}(e^{\theta/T}-1)} + 2C_{2}T + \frac{C_{3}E_{a}e^{E_{a}/T}}{T^{2}}$$

onde:

C_w e E_a são constantes; em w=1, 2 ou 3

 θ é a temperatura de Einstein

T é a temperatura



Figura 2.5: Calor específico do UO₂ sólido [11].

A fig. 2.6 compara algumas das fontes combustíveis geradoras de energia elétrica existentes. O equivalente a uma pastilha obtida a partir de 260g de *yellowcake* gera energia equivalente a, por exemplo, 3 barris de petróleo.



Figura 2.6: Comparação entre os combustíveis [12].

2.3 Características Térmicas e Estruturais

A condutividade térmica dos materiais combustíveis é uma das mais importantes propriedades para se avaliar o desempenho térmico sob a irradiação.

Define-se condutividade térmica como a capacidade de transportar calor através de um determinado material. As equações que descrevem esse transporte são conhecidas como as Leis de Fick:

$$\vec{J} = -k\nabla T \tag{2.1}$$

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \nabla^2 T \tag{2.2}$$

Onde:

 \vec{J} é o fluxo de calor através de determinada área.

k = $\alpha c \rho$ (W/m.K) é a condutividade térmica;

 α (cm²/s) é a difusividade térmica;

c (J/g) é o calor específico do material;

 ρ (g/cm³) é a densidade específica do material;

t (s) é a coordenada temporal;

 ∇ é dado em coordenadas cartesianas;

A transferência de calor em corpos massivos, ocorre através de três processos básicos: 1) *condução*: o calor é transferido através da interação entre as partículas constituintes do sistema; 2) *convecção*: a transferência de calor ocorre através do movimento das partículas, de uma parte a outra do sistema, com uma dada energia; e 3) *irradiação*: o calor é transferido por absorção e emissão de energia entre as partículas.

Genericamente falando, a condutividade térmica pode ser medida por dois métodos distintos: estático ou dinâmico [13]. No método estático, a amostra é permitida voltar ao estado estacionário e a distribuição de temperatura é medida para determinar a condutividade térmica, k, pela forma integrada da eq.(2.1). No método dinâmico, a temperatura é variada súbita ou periodicamente para uma porção de amostra, e a temperatura de troca é medida para determinar a difusividade térmica, α , através da equação de condução eq.(2.2).

Verifique-se que é necessário conhecer o calor específico do material, *Cp*, para se determinar a condutividade k, já que ao invés de medi-la diretamente mede-se, antes a

difusividade α . Neste caso, o calor específico deve ser medido ou calculado. Para a solução sólida (U_{1-y},Gd_y)O₂, que nos interessa adiante, uma expressão que permite calculá-la é dada por **H.J. Matzke** *et al.* [14] e está descrita na equação abaixo.

$$c_{p} = \frac{k_{1}\theta_{E}^{2} \exp(\theta_{E}/T)}{T^{2} [\exp(\theta_{E}/T) - 1]} + k_{2}T + y \frac{k_{3}E_{D}}{2RT^{2}} \exp(-E_{D}/RT)$$
(2.3)

onde

 k_1 , k_2 , k_3 são constantes empíricas, respectivamente em J/K.kg, J/K².kg e J/kg;

 θ_E é a temperatura de Einstein, em K;

T é a temperatura, em K;

y é a razão O/M, adimensional;

E_D é a energia de formação por defeitos de Frenkel, em kJ/mol;

R é a constante universal dos gases, em J/K.mol.

Em princípio é necessário conhecer a razão O/M da solução, para determinar-se o calor específico da mesma.

Neste ponto, é importante ressaltar que, em se tratando de óxidos, a condutividade térmica depende da estequiometria do oxigênio, ou seja, é marcantemente afetada pelo excesso de pequenas quantidades de oxigênio ou por vacâncias dele.

Além disto, cumpre salientar que, em geral, os materiais não são completamente densos, o que só ocorre no caso ideal de monocristais sem defeitos, e que tal fato influi nas propriedades de condutividade. As cerâmicas, em particular, são materiais que se caracterizam pela presença de porosidades. Uma equação fundamental de correção para a condutividade térmica, admitindo a possibilidade de se garantir porosidade zero, foi proposta originalmente por **W. D. Kingery** *et al.* [15].

$$k_s = \frac{k_m}{1 - P_v} \tag{2.4}$$

em que:

 \mathbf{k}_{s} é a condutividade térmica do material sólido;

 \mathbf{k}_{m} é a condutividade térmica medida experimentalmente;

 $\mathbf{P}_{\mathbf{v}}$ é a fração do volume de poros no material.

Uma representação do desenvolvimento estrutural dos poros formados em pastilhas cerâmicas de UO_2 durante os processos de sinterização é apresentada na fig. 2.7.



Figura 2.7: Os vários estágios de desenvolvimento dos poros durante o processo de sinterização de uma amostra [16].

Na fig. 2.7a vemos a formação da pastilha após a compactação do pó. Por maior que seja a pressão mecânica utilizada na compactação, a estrutura de formação se resume na aglomeração das partículas formadoras das futuras pastilhas. A fig. 2.7b apresenta o estágio inicial da sinterização, quando as partículas individuais começam a se fundir. As setas indicam a direção preferencial das partículas no processo de fusão. No estágio intermediário do processo, que pode ser visto na fig.2.7c, formam-se os primeiros grandes poros. Existem pequenas regiões de partículas fundidas umas nas outras, fechando parcialmente as vacâncias resultantes na formação inicial. Finalmente, na fig. 2.7d é apresentado a etapa final, com a formação de pequenos poros individuais ao longo da pastilha. Nesta etapa garante-se, no mínimo, 92% da densidade teórica de um material puro, dependendo é claro, da temperatura e do tempo utilizados durante o processo, além da pressão utilizada na compactação.

A porosidade total de uma pastilha sinterizada consiste de porosidades abertas e fechadas. A porosidade aberta de uma pastilha é representativa no volume de poros, pois está conectado à superfície da pastilha. Quanto maior a porosidade aberta, subentende-se que os poros se estendem ao longo de seu interior, fazendo com que a pastilha tenha sua estrutura parcialmente comprometida. Já na porosidade fechada, o volume de poros não

é considerado, uma vez que estão confinados no interior da pastilha, não proporcionando uma avaliação prévia do tamanho ou formato de poros. Entretanto, tornam-se tão significativos quanto os poros abertos, ao considerar as propriedades térmicas, causando quedas consideráveis nos valores de condutividade.

M. Hirai [3] propõe uma correção para porosidades acima de 5% (eq.(2.5)), onde considera uma fração de poros abertos que influi na condutividade térmica. A correção para a porosidade é realizada, não considerando amostras completamente densas, como propõe Kingery [15], mas em uma fração máxima de 95% da densidade teórica total, pois ainda existe uma fração de porosidade não visível, a porosidade fechada.

$$k_{95} = k_x \frac{(1 - 0.05 \,\eta)}{(1 - \eta \,P)} \tag{2.5}$$

onde:

*k*₉₅ é a condutividade normalizada a 95 %DT;

 k_x é a condutividade na densidade original;

P é a porosidade da pastilha analisada;

 η é dependente da temperatura, de acordo com $\eta = 2,6 - 5 \times 10^{-4} T$ onde T é dado em °C.

A sinterização do UO₂ tem sido ordinariamente feita em diferentes atmosferas: sob atmosfera de H₂ [16], em atmosfera mista de H₂ – 8% Ar [2, 8] e sob atmosferas de H₂ – 4% Ar e CO₂ – 1% CO [13], para citar alguns exemplos.

A atmosfera utilizada durante o processo de sinterização interfere, e muito, na estrutura final da pastilha. Se a atmosfera usada é de H_2 , ela é redutora, provocando vacâncias de oxigênio ao longo da pastilha. Se a atmosfera for CO_2 ou o próprio ar, é oxidante e provoca excessos de oxigênio. Em ambos os processos ocorre deformação na rede cristalina da cerâmica, e por isso a razão O/M é de fundamental importância na determinação estrutural.

Os processos de formação da urânia fazem com que sua estrutura cristalina possua uma rede FCC, pertencendo ao grupo espacial fm3m, e de parâmetro de rede com valor de 5,4704 Å, desde que a razão O/M seja 2,000. É esta razão que dita o valor do parâmetro de rede. Quando O/M = 2, a estrutura cristalina se mantém inalterada, mas se O/M < 2 o parâmetro de rede é suavemente menor. Em contrapartida, se O/M > 2 o parâmetro de rede tem seu valor aumentado de algumas unidades.

T. Ohmichi *et al.* [17] determinam o parâmetro de rede como função da razão O/M da solução sólida $(U,M_m)O_2$, onde M_m é um Terra-Rara trivalente (TR^{3+}) . Foi observado que durante a formação da solução sólida, houve a geração de átomos pentavalentes (U^{5+}) de urânio. Isso ocorre devido a necessidade de neutralidade eletrônica do composto. A substituição de U^{4+} por TR^{3+} na rede, torna a estrutura deficiente em cargas positivas. Dois efeitos podem resultar da introdução de íons trivalentes na rede: 1) a oxidação do urânio, onde ocorre a transformação do U^{4+} em U^{5+} ; 2) vacâncias de oxigênio, quando a substituição de dois átomos de U^{4+} por TR^{3+} são compensados pela subtração de um átomo de O^{2-} , formando vacâncias de oxigênio na cerâmica. A transformação real depende, fundamentalmente, da atmosfera utilizada durante o processo de sinterização.

2.4 A Adição de Gd₂O₃

Para que se possa obter um melhor desempenho de um reator nuclear são adicionados certos materiais absorvedores de nêutrons, como já comentado, que controlam o excesso de reatividade do núcleo desde o início de sua vida útil. São chamados de "veneno queimável" e possuem alta seção de choque de absorção, podendo ser utilizados sob dois aspectos: forma homogênea, ou seja, misturado uniformemente ao combustível, ou de forma heterogênea, onde são posicionados em varetas alternadas ao combustível, no elemento combustível. Os principais materiais usados como veneno queimável são o boro e alguns Terras-Raras.

Os Terras-Raras são muito usados na indústria nuclear, tanto na forma metálica, como em dispersões de fase cerâmica em matrizes metálicas. Os de maior aplicação são o 151 Eu, 150 Sm, 161 Dy e 157 Gd, e dentre estes, o mais comum para reatores tipo LWR é o óxido Gd₂O₃, adicionado ao UO₂. Tal adição é realizada para que o combustível possa, de fato, ter maior vida útil e melhor estabilidade físico-química, com elevada seção se choque. Seu emprego proporciona:

- Aumento na carga inicial do núcleo, gerando uma vida útil do núcleo mais prolongada;
- Redução, em quantidades suficientes, da reatividade inicial do núcleo, diminuindo a quantidade de barras de controle;

- Nivelamento da densidade de potência quando colocado em posições estratégicas do núcleo;
- Baixo custo de fabricação e reprocessamento do rejeito;
- Maior eficiência no início do ciclo de queima, com menor perda da reatividade do reator ao final do ciclo;
- Maior facilidade no aproveitamento dos rejeitos;
- Redução do inchamento da vareta;
- Maior flexibilidade no projeto de queima do combustível;
- Redução de custo no ciclo do combustível.

Mas, apesar destas vantagens, a adição de um veneno queimável no combustível gera quedas na condutividade térmica, dependendo da quantidade adicionada, ou alterações na estrutura cristalina do referido combustível pois, o veneno se agrega à rede, de forma substitucional, aumentando a porosidade na estrutura inicial do combustível.

3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DO COMBUSTÍVEL UO₂ – Gd₂O₃ – O ESTADO DA ARTE

3.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados sucintamente os resultados de alguns dos principais trabalhos publicados contendo dados sobre medidas de difusividade/condutividade térmica e de calor específico para a solução sólida (U_{1-y},Gd_y)O₂. Também serão considerados análises de difratometria de raios-X para o combustível citado. O principal objetivo deste capítulo é reunir os resultados mais significativos até então publicados, para efeitos de comparação com aqueles obtidos neste trabalho.

3.2 Uma Breve Revisão Bibliográfica

S. Fukushima *et al.* [2] medem a condutividade térmica de materiais combustíveis nucleares (UO₂ , UO₂ - Gd₂O₃), em regiões sob irradiação. O método usado na medida de condutividade térmica é o método *laser-flash*, para concentrações de até 15mol% (\approx 20% em massa), em um intervalo de temperatura estimado entre 700 e 1700K.

Analisando a fig. 3.1, é possível verificar que K(T) decresce com o aumento da temperatura e com o aumento da fração de Gd_2O_3 .

Utilizando como curva de ajuste uma equação do tipo:

$$K = \frac{1}{A + BT} \tag{3.1}$$

Os autores verificam que A e B dependem, essencialmente, do percentual de Gd_2O_3 presente no composto.

Os valores para A e B, determinados são apresentados na tabela 3.1.



Figura 3.1: Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes concentrações de gadolínia [2]. As curvas foram plotadas utilizando-se a eq.(3.1).

Na seqüência, é apresentado um gráfico contendo os valores do parâmetro de rede, obtidos por Fukushima, para as concentrações por ele exploradas.



Figura 3.2: Parâmetro de rede do composto sinterizado $(U,Gd)O_2$ em função da concentração inicial de gadolínia [2].

GdO _{1,5} (%)	A (x10 ⁻² mK/W)	B (x10 ⁻² m/W)	Região de temperatura das medidas (K)
0	$3,29 \pm 0,19$	0,0236 ±0,0002	
1	$6,53 \pm 0,15$	$0,0235 \pm 0,0001$	
2	$10,18 \pm 0,17$	$0,0233 \pm 0,0001$	
4	$13,37 \pm 0,18$	$0,0234 \pm 0,0002$	688 ~ 1668
6,2	$17,29 \pm 0,20$	$0,0229 \pm 0,0002$	
8,2	$22,41 \pm 0,22$	$0,0220 \pm 0,0002$	
10,4	$27,19 \pm 0,21$	$0,0210 \pm 0,0002$	

Tabela 3.1: Valores de A e B obtidos por **Fukushima** *et al.* [2] a partir das medidas térmicas.

M. Peehs *et al.* [1] efetuaram também, medidas de condutividade térmica e fluência mecânica. A condutividade, assim como por Fukushima, foi medida através do método *laser-flash*, mas para amostras (com concentração de Gd_2O_3), de até 10%, em massa, em um intervalo de temperatura de 25°C a 500°C. Verifica-se que a condutividade térmica da solução sólida depende da microestrutura e do conteúdo de Gd adicionado ao combustível. Especificamente, os autores encontraram que, para adições entre 0 e 2% em massa de Gd_2O_3 , ocorre uma grande queda nos valores da condutividade térmica. Considerando o intervalo entre 2 e 6,5% de adição, as curvas apresentam uma forte estabilidade, isto é, os valores de condutividade são praticamente independentes da concentração, principalmente para maiores temperaturas. Adições acima de 6,5%, no entanto, revelam que a condutividade volta a decrescer com o aumento da concentração.

Os autores propõem representar a condutividade térmica através de uma equação do tipo:

$$K = \frac{1}{A + BT} + CT \exp\left(-\frac{D}{RT}\right)$$
(3.2)

onde

A é o coeficiente de estrutura da fração de K responsável pelo transporte de calor por fônons;

B é o coeficiente da matriz da fração de transporte por fônons;

C é o coeficiente de transporte de calor através da banda eletrônica;

D é a energia de ativação para transporte por banda;

R é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura, em K.

Os autores observaram ainda, através de análise por microssonda eletrônica, que a microestrutura dos óxidos mistos apresentam três fases distintas:

- 1) UO₂ puro;
- 2) Solução sólida UO₂-Gd₂O₃ com concentrações de Gd entre 2 e 4%;
- 3) Solução sólida (U,Gd) O_2 com a razão Gd/U = 1.

Através da difração de raios-X (não mostrada) constataram as fases formadas, e determinaram os parâmetros de rede da fase UO₂, e da solução sólida (U,Gd)O₂.

R.J. Beals and J.H. Handwerk [8] avaliam estruturalmente o sistema de solução sólida UO_2 -Gd₂O₃. Os autores estudaram o efeito de adições de Gd₂O₃ para verificar que tipo de alterações ocorrem na estrutura do cristal. Isto é, de que forma se comporta o parâmetro de rede no processo de adição e que tipo de fase se forma. Três diferentes tratamentos térmicos são avaliados: (i) em atmosfera de hidrogênio, com amostras desde 2,93 até 74,13% em massa; (ii) em atmosfera de Argônio, com amostras entre 3,76 e 74,23% em massa; (iii) em ar, com amostras entre 3,09 e 61,74% em massa. Todas as amostras foram tratadas por 4 horas, a 1700°C.

Concluíram os autores, que a rede permanece FCC para todas as amostras mas, para algumas concentrações, reestrutura-se uma fase gadolínia monoclínica (MGD). Considerando a atmosfera de H₂, as amostras acima de 62,19% apresentaram a referida fase e para a atmosfera de Ar, o fizeram as amostras acima de 34,3%. Já as amostras tratadas no ar apresentaram um comportamento diferente: houve formação da fase U₃O₈ para concentrações até 12,75%, além da estrutura FCC; somente FCC entre 19,14% e 43,76%; e formação da estrutura FCC e MGD entre 54,48% e 61,74%.

M. Amaya and M. Hirai [4] avaliaram a condutividade térmica levando em conta a oxidação das pastilhas de (U,Gd)O₂, para a concentração de 10%. Neste artigo, é relatada a preparação de pastilhas contendo 10% de Gd_2O_3 em UO_{2+x} , sinterizadas em atmosfera de N₂–8%H₂ por 4h, a temperatura de 1750°C. Com tal duração, temperatura e atmosfera de tratamento térmico, os autores garantem que a razão O/M é de 2,00, pois o mecanismo extrai os excessos de oxigênio existentes na amostra. Mas como o trabalho foi realizado considerando-se pastilhas oxidadas, tratamentos sob atmosfera de Argônio, Ar-13%H₂O, por 10 e 5hs, foi realizado, para assim poder avaliar que, com o aumento de x, a condutividade térmica diminui.

S.M. Ho and K.C. Radford [7] fazem uma análise da estrutura química da solução sólida de UO₂-Gd₂O₃, comparando com outras estruturas formadas a partir do sistema ZrO₂-RO_{1.5}, que também possui a estrutura cúbica. São apresentados os

resultados dessas análises, e de testes experimentais específicos para algumas condições de sinterização, envolvendo as estruturas formadas para os compostos mencionados.

K.W. Song *et al.* [6] fizeram uma análise difratométrica do composto obtido a partir da adição de 10%, em massa, de gadolínia em urânia, utilizando várias temperaturas entre 700°C e 1680°C, duas atmosferas (H₂ e CO₂/CO) e dois tempos (0h e 4h) no processo de sinterização. Eles observaram, para a temperatura de 700°C/0h, sob atmosfera de H₂, por exemplo, que a gadolínia não se dissolve na urânia. Porém a temperatura de 1680°C/4h, sob atmosfera de H₂, foi observado a formação da fluorita (U_{0,86}Gd_{0,14})O₂ ao longo de todo o espectro e, para altos ângulos, a existência da urânia pura.

Considerando-se a atmosfera de CO_2/CO , a 1100°C/0h, foi identificada a não dissolução da gadolínia na urânia. Já para 1650°C/4h, ao longo de todo o espectro, coexistem, na fase fluorita a solução sólida ($U_{0,86}Gd_{0,14}$)O₂ e a urânia pura.

4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos aplicados na preparação das amostras e um quadro contendo informações de todas as amostras confeccionadas.

As técnicas utilizadas para análise e caracterização serão sucintamente descritas, acompanhadas de um esboço dos equipamentos utilizados.

4.2 Preparação das Amostras

Amostras na forma de pastilhas foram preparadas utilizando-se UO_2 e Gd_2O_3 , inicialmente na forma de pó. O dióxido de urânio (urânia) foi fabricado no LABMAT/ARAMAR, através de processo de fluoretação como visto no capítulo 2 e o composto óxido de gadolínio (gadolínia), com pureza acima de 99,9%, foi adquirido comercialmente.

Um único procedimento, desenvolvido em três etapas seqüenciais, foi empregado para a confecção das pastilhas em questão: (1) mistura dos pós, (2) pastilhamento e (3) sinterização das pastilhas. Ao todo, foram confeccionadas 30 pastilhas nas concentrações de 0%, 3%, 7% e 10% em massa de Gd_2O_3 em UO_2 .

4.2.1 Mistura dos pós

Os pós de UO_2 e Gd_2O_3 foram individualmente peneirados em uma peneira com malha de 270mesh, com o objetivo de eliminar possíveis grânulos formados através da aglomeração do pó no recipiente. Em seguida, foi determinada a massa a ser misturada de cada pó, considerando-se um total de 50g para cada concentração estabelecida.

Depois de misturados manualmente, os pós de cada concentração foram destinados a um misturador de marca TURBULA (T2C), representado na fig. 4.1, lá permanecendo por 1h 30min, com a finalidade de se obter uma mistura o mais homogênea possível.



Figura 4.1: Misturador TURBULA.

4.2.2 Pastilhamento

Após a homogeneização da mistura dos pós, separou-se pequenas porções de aproximadamente 2g, que foram para a prensa de marca FAREX (fig. 4.2), tomando, depois de prensados, a forma de discos com diâmetro de 2cm e espessuras variadas. As espessuras, e também a futura estrutura de poros, dependem da pressão de compactação utilizada, além da exata quantidade de material. Uma vez compactadas, as pastilhas foram colocadas em um forno de marca DEGUSSA (fig. 4.3), para sinterização.



Figura 4.2: Prensa FAREX.



Figura 4.3: Forno DEGUSSA.

4.2.3 Sinterização

As pastilhas foram distribuídas no interior do forno, em pequenas bandejas circulares. Após lacrado o forno fez-se vácuo e, em seguida, liberou-se o H₂ com o N₂ formando uma atmosfera H₂-N₂. Por fim, procedeu-se ao aquecimento no interior do forno. A utilização de tal atmosfera é comunicada em várias publicações [4, 9]. Por tratar-se de uma atmosfera redutora, a sinterização é acompanhada da remoção de oxigênio "em excesso", o qual associa-se ao H₂ para a formação de vapor de água, deixando a pastilha com densidade de 95%DT (cf. capítulo 2).

As amostras de mesma concentração aqui preparadas, não atingiram todas a mesma densidade, apesar de terem sido mantidas sob as mesmas condições de sinterização, ou seja, 1700° C por um período de 4h sob atmosfera de H₂-N₂. Isto devese, principalmente, a diferentes pressões utilizadas no pastilhamento.

Depois do tratamento térmico, as pastilhas foram retiradas do forno e separadas novamente para que pudessem ser caracterizadas dimensionalmente. As especificações de todas as pastilhas confeccionadas são apresentadas na tabela 4.1.

С	DT	φ	L	Μ	Deg	%DT
		1,214	0,194	1,9300	8,6391	78,8235
	10,96	1,227	0,175	1,9454	9,4015	85,7805
		1,224	0,176	1,9328	9,3330	85,1552
		1,227	0,174	1,9439	9,4479	86,2038
0		1,250	0,162	1,9402	9,7596	89,0472
		1,251	0,158	1,9313	9,9447	90,7366
		1,250	0,162	1,9504	9,8106	89,5130
		1,281	0,148	1,9349	10,1443	92,5571
		1,277	0,151	1,9397	10,0115	91,3459
		1,282	0,150	1,9356	9,9714	90,9803
	10,95	1,291	0,154	1,9937	9,8899	90,3193
		1,278	0,154	1,9159	9,6983	88,5691
		1,278	0,148	1,8838	9,9226	90,6171
3		1,277	0,151	1,8898	9,7717	89,2397
		1,281	0,150	1,8975	9,8153	89,6377
		1,279	0,145	1,8899	10,0719	91,9811
		1,250	0,174	1,9801	9,0810	82,9317
		1,248	0,175	1,9977	9,0972	83,0798
		1,280	0,152	1,9070	9,7501	89,1474
	10,937	1,276	0,151	1,8746	9,7083	88,7656
		1,301	0,154	1,9935	9,7377	89,0343
7		1,314	0,151	1,9971	9,7532	89,1757
		1,310	0,150	1,9878	9,8323	89,8996
		1,277	0,149	1,8662	9,7794	89,4153
		1,306	0,147	1,9540	9,8123	89,7168
		1,304	0,149	1,9626	9,7613	89,2503
		1,271	0,151	1,8565	9,5771	87,6466
10	10,927	1,275	0,153	1,8753	9,4953	86,8974
		1,316	0,150	1,9820	9,5783	87,6570
		1,286	0,159	1,9873	9,5121	87,0510

Tabela 4.1: Especificações das pastilhas preparadas.

 $C = concentração em wt%; DT = densidade teórica da concentração dada em g/cm³; <math>\phi = diâmetro dado em cm; L = espessura dada em cm; M = massa dada em g; Deg = densidade geométrica dada em g/cm³; %DT = percentagem de densidade teórica geométrica.$

4.3 Técnicas de análise

As técnicas de análise empregadas na caracterização das pastilhas foram: difração de raios-X e difusividade térmica pelo método *laser-flash*.

A primeira foi utilizada para se caracterizar estruturalmente as amostras preparadas e a segunda para se verificar as propriedades de transporte térmico.

4.3.1 Difratometria de raios-X

Para o presente trabalho, as medidas de difração de raios-X foram realizadas, tomando-se uma pastilha de cada concentração, através de um difratômetro da marca Philips modelo PW3710mpd, com geometria convencional ($\theta - 2\theta$) e radiação K_{α} do cobre.

Através de um *software*, o ProFit for Windows, o difratômetro utilizado mede e coleciona pontos em intervalos de tempo e intensidades de feixe programados previamente pelo operador. Para os compostos em questão, foram colecionados intensidades difratadas em um intervalo de $20 - 100^{\circ}$, medidos sob o passo de $0,02^{\circ}$, resultando em medida com duração de, aproximadamente, 5h e 30min e 4000 pontos colecionados por difratograma.

Para a análise desses dados foram usados dois programas, o MICROCAL ORIGIN, e o FULLPROF (programa de simulação e ajuste de espectros de raios-X). O primeiro foi utilizado para que se pudesse ter uma análise preliminar do difratograma obtido, com uma comparação por sobreposição dos espectros gerados, olhando individualmente para os picos. Já o segundo, foi utilizado para que se pudesse analisar numericamente o que ocorreu no composto estudado, por uma rotina matemática muito mais complexa, mas que leva em consideração vários aspectos experimentais determinantes do espectro, além de vínculos entre alguns parâmetros de um espectro.

4.3.2 Difusividade térmica

O difusivímetro utilizado na análise térmica é da marca Holometrix, modelo Thermaflash 2200 (esquematicamente representado na fig. 4.5). O equipamento opera interfaciado por um processador e é controlado pelo sistema operacional de um computador, através de um *software* proprietário.

O equipamento utiliza três rotinas matemáticas diferentes para análise da difusividade térmica de pastilhas opacas, mas somente uma delas nos interessa, aquela formulada **R. Cowan** [18] e está detalhada mais adiante. Tal modelo tem maior utilização de resultados, por efetuar os cálculos a partir dos dados da região onde a curva característica (fig. 4.4) se estabiliza, corrige perdas e é o modelo que apresenta, segundo o manual do equipamento, os resultados mais confiáveis. Os outros dois são: 1) Modelo

formulado por L.M. Clark and R.E. Taylor [19], que utiliza os dados da região de ascensão da curva, corrige perdas, mas somente se estas forem mínimas; e 2) Modelo formulado por A. Degiovanni and M. Laurent [20], que utiliza os dados de toda a região sob a curva, corrige perdas, apresenta bom resultado para baixas condutividades, onde o tempo de análise for muito maior que o tempo de pulso do laser.



TEMPO Figura 4.4: *Curva típica do equipamento para cálculo da difusividade térmica.*

Inicialmente, a amostra é introduzida na cavidade interna do forno e alguns dados, referentes às amostras, são fornecidos ao programa, como o diâmetro e a espessura da pastilha.

O início da operação de levantamento das condutividades se dá com a evacuação da câmara do forno. Em seguida, vem o aquecimento até a temperatura inicial desejada, em nossos experimentos, 100°C. Quando o forno atinge essa temperatura, o laser dispara automaticamente um pulso, provocando aquecimento na superfície frontal da pastilha. O calor propaga-se até a outra extremidade, onde um detetor IR registra a propagação de calor através da amostra, isto é, registra a variação de temperatura na superfície oposta. A curva de variação da temperatura é mostrada em um monitor e o equipamento imprime uma ficha do tipo da fig. 4.6, que contém os principais dados sobre aquela medida. Assim que uma medida é realizada, o forno aquece a amostra até a próxima temperatura escolhida e o ciclo recomeça.

Para cada pastilha analisada, foram determinados valores de difusividade térmica nas temperaturas de 100, 200, 400, 800 e 1200°C.



Figura 4.5: Esquema do equipamento laser-flash

T01:01:04 [time] PASSED Sat Jan 05 04:20:54 1980 [trial] test(01) Repeat(01) Retry(04) Aptr(0) IR(-0.526) [environ] Preamp gain(AUTO-e+04) Base Voltage (VAL) Laser Power (10%) [environ] Temperature(100.0) Pressure(8.1e-006) Gain(1734.45) [data] Search scan(1056.000) delta(0.2640) pulse(58.080) msec rise 00% ~ 20% 1 30% ĭ 40% * 50% ~ 70% ~ 80% " 100% volt 0.027 1.823 2.721 3.619 4.517 6.313° 7.212 9.008 msec 0.000°72.915°87.410°102.27°119.146°162.885°196.061°527.472 [Diff] @avg=0.02600 @82=0.0260 @84=0.0260 @73=0.0260 COWAN=0.02649 [Loss] @avg=0.01499 @82=0.0139 @84=0.0131 @73=0.0180 COWAN=0.00669 [Degiova] m0=0.0704 m1=0.5318 F=0.0803 DIFF=0.02602

Figura 4.6: Ficha impressa pelo programa do equipamento laser-flash
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Introdução

Neste capítulo, serão apresentados todos os resultados experimentais diretamente obtidos. Primeiramente, estão dispostos os difratogramas, pois eles têm como objetivo a verificação primeira das possíveis fases formadas no processo de mistura dos óxidos. Na seqüência, são mostrados as curvas de difusividade térmica em função da temperatura, para cada composição estudada do sistema $UO_2 - Gd_2O_3$.

5.2 Difração de raios-X

As figs. 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram os resultados da difração de raios-X para as concentrações de 0, 3, 7, 10% de Gd_2O_3 em UO₂, respectivamente.

Comparando as posições dos picos, em 2 θ , com os dados contidos na ficha 41-1422 (UO₂) do arquivo JCPDS [21], pôde-se identificar as posições de Bragg pelos seus respectivos índices de Miller, considerando a estrutura da fluorita para o UO₂.

Devido à evidente inexistência de vários picos em posições esperadas para a fase Gd_2O_3 (cf. ficha 12-0797 do JCPDS), o que indica preliminarmente a dissolução total de gadolínia na urânia, nenhuma indexação dos planos para aquela fase é mostrada nas figs. 5.2, 5.3 e 5.4.

Por outro lado, nem o arquivo JCPDS nem qualquer outro trabalho publicado por nós conhecido, fornecem a posição dos picos ou sua simulação para a mistura dos óxidos em qualquer estrutura que seja.

Já no difratograma da fig. 5.5, são identificados os picos de Bragg, também de acordo com a ficha do JCPDS respectiva à fase Gd_2O_3 .



Figura 5.1: Difratograma de raios-X para o composto UO₂.



Figura 5.2: Difratograma de raios-X para o composto $UO_2 - 3\% Gd_2O_3$.



Figura 5.3: Difratograma de raios-X para o composto UO₂ – 7% Gd₂O₃.



Figura 5.4: Difratograma de raios-X para o composto $UO_2 - 10\% Gd_2O_3$.



Figura 5.5: Difratograma de raios-X para o composto Gd₂O₃.

As tabelas 5.1 - 5.5 mostram as posições de Bragg para os vários planos de reflexão, segundo as fichas do JCPDS e como resultado dos ajustes realizados a partir dos dados experimentais do presente trabalho (ver capítulo 6).

Tabela 5.1: Posições de Bragg e respectivos índices de Miller para amostra de UO₂.

Índices de Miller			Ficha	R	Resultados do presente trabalho					
malees de miller		41 1422								
			41-1422	Ajuste	naividuai	Full	proi			
h	k	1	(20)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$			
1	1	1	28.281	28.332	28.382	28.232	28.304			
2	0	0	32.741	32.818	32.887	32.714	33.797			
2	2	0	46.968	47.058	47.181	46.940	47.064			
3	1	1	55.754	55.789	55.943	55.681	55.831			
2	2	2	58.428	58.501	58.671	58.389	58.548			
4	0	0	68.594	68.676	68.856	68.560	68.754			
3	3	1	75.775	75.826	76.062	75.725	75.947			
4	2	0	78.121	78.173	78.390	78.058	78.289			
4	2	2	87.314	87.327	87.615	87.232	87.503			
5	1	1	*	94.147	94.435	94.052	94.358			

A apresentação do composto $(U_{1-y},Gd_y)O_2$ separado em duas frações, y=0 e y \neq 0, ambos com a fase fluorita, como pode ser visto nas tabelas 5.1 – 5.4, é justificado no capítulo 6.

Íno	Índices de Ficha					Resultados do presente trabalho						
I	Mille	r	41-1422	Ajuste individual				Fullprof				
			(20)	UO ₂		(U,G	$(U,Gd)O_2$		UO ₂		(U,Gd)O ₂	
h	k	1		Κα1	Κα2	Κα1	Κα2	Κα1	$K_{\alpha 2}$	Κα1	$K_{\alpha 2}$	
1	1	1	28.281	28.334	28.440	28.393	28.478	28.218	28.352	28.256	28.327	
2	0	0	32.741	32.847	33.944	32.905	33.002	32.770	32.854	32.741	32.825	
2	2	0	46.968	47.087	47.211	47.170	47.273	47.023	47.147	46.980	47.104	
3	1	1	55.754	55.814	55.980	55.922	55.090	55.782	55.933	55.730	55.881	
2	2	2	58.428	58.532	58.685	58.665	58.784	58.497	58.656	58.441	58.600	
4	0	0	68.594	68.705	68.912	68.844	69.047	68.691	68.886	68.623	68.818	
3	3	1	75.775	75.850	76.098	76.031	76.256	75.875	76.097	75.798	76.020	
4	2	0	78.121	78.196	78.446	78.372	78.621	78.214	78.446	78.134	78.365	
4	2	2	87.314	87.355	87.643	87.576	87.850	87.415	87.688	87.320	87.592	
5	1	1	*	94.182	94.491	94.417	94.704	94.259	94.566	94.152	94.459	

Tabela 5.2: Posições de Bragg e respectivos índices de Miller para amostra de 3% Gd_2O_3 .

Tabela 5.3: Posições de Bragg e respectivos índices de Miller para amostra de 7%

 Gd_2O_3 .

Íno	dices	de	Ficha			Result	tados do p	presente trabalho				
Miller 41-1422		Ajuste individual				Fullprof						
			(20)	U	O ₂	(U,G	$(U,Gd)O_2$		UO ₂		$(U,Gd)O_2$	
h	k	1		$K_{\alpha 1}$	Κα2	Κα1	Κα2	$K_{\alpha 1}$	Κα2	Κα1	$K_{\alpha 2}$	
1	1	1	28.281	28.328	28.472	28.414	28.524	28.294	28.366	28.314	28.413	
2	0	0	32.741	32.809	32.969	32.894	33.014	32.786	32.870	32.840	32.924	
2	2	0	46.968	47.061	47.166	47.220	47.332	47.047	47.171	47.128	47.252	
3	1	1	55.754	55.803	56.054	55.982	56.131	55.811	55.962	55.909	56.060	
2	2	2	58.428	58.498	58.605	58.726	58.883	58.527	58.686	58.631	58.791	
4	0	0	68.594	68.696	68.842	68.643	69.138	68.728	68.923	68.855	68.050	
3	3	1	75.775	75.824	75.897	76.119	76.336	75.917	76.139	76.062	76.285	
4	2	0	78.121	78.162	78.231	78.459	78.683	78.258	78.490	78.409	78.642	
4	2	2	87.314	87.329	87.421	87.693	87.991	87.467	87.739	87.644	87.918	
5	1	1	*	94.191	94.466	94.596	94.904	94.317	94.652	94.517	94.826	

Indices de Ficha			Resultados do presente trabalho									
I	Mille	r	41-1422	Ajuste individual					Fullprof			
			(20)	U	UO ₂		$(U,Gd)O_2$		UO_2		$(U,Gd)O_2$	
h	k	1		$K_{\alpha 1}$	Κα2	Κα1	Κα2	$K_{\alpha 1}$	Κα2	Κα1	$K_{\alpha 2}$	
1	1	1	28.281	28.377	28.528	28.474	28.555	28.347	28.419	28.351	28.423	
2	0	0	32.741	32.879	33.028	32.983	33.071	32.847	32.931	32.852	32.936	
2	2	0	46.968	47.098	47.337	47.285	47.420	47.137	47.262	47.145	47.269	
3	1	1	55.754	55.824	55.942	56.084	56.220	55.921	56.072	55.931	56.082	
2	2	2	58.428	58.552	58.780	58.811	58.986	58.643	58.803	58.653	58.813	
4	0	0	68.594	68.733	68.910	69.037	69.231	68.870	69.065	68.882	69.078	
3	3	1	75.775	75.868	75.987	76.261	76.498	76.079	76.302	76.093	76.316	
4	2	0	78.121	78.227	78.399	78.607	78.837	78.427	78.660	78.442	78.675	
4	2	2	87.314	87.420	87.761	87.871	88.152	87.666	87.940	87.683	87.957	
5	1	1	*	94.211	94.406	94.731	95.052	94.541	94.850	94.561	94.870	

Tabela 5.4: Posições de Bragg e respectivos índices de Miller para amostra de 10%

 Gd_2O_3 .

Tabela 5.5: Posições de Bragg e respectivos índices de Miller para amostra de $\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3$.

Índices de Miller		Ficha	Re	Resultados do presente trabalho				
			12-0797	Ajuste ir	ndividual	Fullprof		
h	k	1	(20)	Κα1	Κα2	Κα1	Κ _{α2}	
2	2	2	28.568	28.575	28.655	28.576	28.649	
3	2	1	30.916	30.892	30.986	30.921	31.000	
4	0	0	33.102	33.134	33.199	33.115	33.200	
4	1	1	35.193	35.194	35.267	35.188	35.278	
4	2	0	37.152	37.208	37.395	37.159	37.254	
3	3	2	39.045	39.090	39.201	39.044	39.145	
4	2	2	40.874	40.892	40.961	40.856	40.962	
4	3	1	42.611	42.649	42.738	42.603	42.715	
5	2	1	45.935	45.978	46.114	45.937	46.058	
4	4	0	47.515	47.576	47.694	47.535	47.660	
4	3	3	49.098	49.129	49.170	49.092	49.222	
6	0	0	50.643	50.667	50.588	50.614	50.749	
6	1	1	52.100	52.144	52.279	52.104	52.243	
6	2	0	53.580	53.603	53.750	53.563	53.707	
5	4	1	54.971	55.028	55.180	54.996	55.145	
6	2	2	56.402	56.426	56.585	56.405	56.557	
6	3	1	57.770	57.808	57.964	57.790	57.947	
4	4	4	59.136	59.188	59.335	59.155	59.317	
5	4	3	60.466	60.546	60.692	60.501	60.667	
6	4	0	61.820	61.849	62.026	61.829	61.999	
7	2	1	63.106	63.180	63.360	63.140	63.315	
6	4	2	64.406	64.486	64.659	64.437	64.616	
6	5	1	68.202	68.268	68.441	68.248	68.441	
8	0	0	69.510	69.516	69.703	69.495	69.693	

Índic	es de M	filler	Ficha		Nossos dados				
			12-0797	Ajuste ir	ndividual	Fullprof			
h	k	1		$K_{\alpha 1}$	Κα2	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$		
8	1	1	70.752	70.750	70.954	70.732	70.934		
8	2	0	71.967	71.988	72.198	71.960	72.167		
6	5	3	73.162	73.215	73.406	73.179	73.391		
8	2	2	74.382	74.414	74.660	74.391	74.607		
8	3	1	75.612	75.618	75.824	75.595	75.816		
6	6	2	76.799	76.809	77.038	76.793	77.019		
7	5	2	*	**	**	77.985	78.216		
8	4	0	79.163	79.196	79.430	79.172	79.408		
8	3	3	80.342	80.345	80.543	80.354	80.595		
8	4	2	81.520	81.572	81.790	81.532	81.778		
7	6	1	82.668	82.723	82.983	82.706	82.957		
6	6	4	*	**	**	83.878	84.134		
8	5	1	85.042	85.049	85.308	85.046	85.308		
9	3	2	87.363	87.386	87.663	87.378	87.651		
8	4	4	88.539	88.555	88.831	88.542	88.820		
9	4	1	89.690	**	**	89.706	89.990		
8	6	0	*	90.866	91.165	90.869	91.159		
10	1	1	*	**	**	92.033	92.328		
8	6	2	*	93.214	93.508	93.197	93.499		
9	4	3	*	**	**	94.363	94.671		
10	2	2	*	95.537	95.861	95.531	95.845		
7	6	5	*	96.701	97.021	96.701	97.022		
8	7	1	*	99.059	99.390	99.050	99.384		

Tabela 5.6: Continuação da tabela 5.5.

* posições inexistentes na ficha mas identificadas no difratograma;

** posições não identificadas visualmente, no difratograma, devido a baixa intensidade.

5.3 Difusividade térmica

Das 30 pastilhas preparadas, 14 foram escolhidas para as medidas de difusividade térmica, pelo critério de maior %DT para cada concentração. Na tabela 5.7 são apresentados os valores obtidos para a difusividade, nas temperaturas em que foram efetivamente medidas. As curvas correspondentes a esses dados são mostradas na fig. 5.6.

С	$\alpha (x10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$						
	100°C	200°C	400°C	800°C	1200°C		
	2,412	1,997	1,503	0,998	0,712		
0%	2,419	1,984	1,517	1,002	0,711		
	2,519	2,076	1,566	1,049	0,747		
	2,633	2,159	1,622	1,083	0,779		
	1,889	1,602	1,250	0,879	0,685		
3%	1,931	1,627	1,236	0,875	0,666		
	1,786	1,520	1,185	0,833	0,641		
	1,800	1,500	1,200	0,900	0,700		
	1,378	1,204	0,948	0,727	0,605		
7%	1,383	1,198	0,980	0,734	0,615		
	1,412	1,226	0,987	0,748	0,631		
	1,424	1,246	1,018	0,745	0,636		
10%	1,117	0,980	0,815	0,646	0,562		
	1,145	0,977	0,800	0,660	0,584		

Tabela 5.7: Difusividades térmicas das 14 amostras caracterizadas no difusivímetro.





6. ANÁLISE E DISCUSSÃO

6.1 Raios-X

Os resultados de difratometria de raios-X foram analisados, como mencionado anteriormente, através de duas metodologias.

Na primeira delas, realiza-se uma expansão gráfica dos picos experimentais, objetivando-se uma visualização mais clara e que permita verificar em detalhe a evolução dos picos em 2θ, para uma dada concentração. Ou, ainda, de um mesmo pico (i.e., mesmo hkl), mas variando a concentração de gadolínia originalmente colocada na amostra. Os picos são, então, individualmente ajustados por uma função analítica, escolhida previamente e que ofereça informações respectivas à fase em estudo.

Como segunda metodologia de análise, cada difratograma apresentado é refinado pelo Método de Rietveld, através do programa Fullprof [29], o qual identifica os ângulos de Bragg e outros parâmetros do espectro através do ajuste de curvas pseudo-Voigt (eq.(B.4)), como comentado no apêndice B.

Antes de procedermos a qualquer das duas análises propostas, é pertinente observarmos a sobreposição dos difratogramas obtidos, como apresentado na fig. 6.1. O eixo de contagens (eixo y) é logarítmico com o intuito de se verificar a evolução, com a concentração, dos picos de menor número de contagens. Verifica-se preliminarmente, partindo do espectro da Gd_2O_3 , que alguns dos picos da gadolínia (planos (222) e (400) p. ex.), justamente aqueles de maior intensidade, têm posição quase coincidente com os picos da urânia. No entanto, vários outros picos respectivos à fase FCC, justamente aqueles de baixa intensidade, só existem no difratograma da gadolínia pura. Ou seja, aqueles picos que, em particular, não tem proximidade em 20 com os picos da fase UO_2 (p.ex., plano (321)) não podem ser encontrados nos difratogramas das amostras UO_2 -X% Gd_2O_3 . Isto, por si só, indica que a gadolínia dissolveu-se completamente na

urânia, como resultado da sinterização, revelando o cumprimento de uma expectativa do processo de preparação.

Como um exame comparativo destes picos pela simples sobreposição dos espectros não é muito clara, faz-se necessário uma análise individualizada de pares de picos ($K_{\alpha 1} e K_{\alpha 2}$) correspondentes ao mesmo hkl da urânia e ao h'k'l' (com h'=2h, k'=2k e l'=2l) da gadolínia. Na fig. 6.2 é apresentado uma ampliação de cada conjunto de picos.

Inicialmente, percebe-se através dos espectros das diferentes amostras, que os picos de mesmos índices de Miller sofrem deslocamento em direção aos maiores valores de 2θ, quando do aumento da concentração. Nota-se, também, que os picos da gadolínia (2h 2k 2l) têm seus ângulos de Bragg maiores que os da urânia como, aliás, seria o esperado a valer os dados da ficha 12-0797 do JCPDS.

Além disto percebe-se que, se de um lado os picos da amostra UO_2 têm definição para reconhecermos, *a priori*, a existência de apenas um par de picos bem definidos para cada hkl, por outro as amostras com gadolínia apresentam um alargamento em suas larguras de linha. Certamente, mais de um par de linhas pode estar compondo cada um dos picos do espectro experimental. Isto é mais visível em altos ângulos e sugere a existência de uma solução sólida, com algum intervalo de solubilidade para o gadolínio.

Saliente-se, que não se tratam de fases diferentes, rigorosamente falando, mas de uma só solução sólida, com teor de gadolínio variável nas diferentes porções da amostra, embora com a estrutura da fluorita em toda a extensão.

Neste sentido, e dando continuidade à primeira metodologia de análise, propomonos a um procedimento de ajuste que pressupõe a presença de duas componentes no espectro para quando X=3, 7 ou 10%: (i) a primeira, é respectiva a uma fração de urânia "pura" ou "quase pura", que não participou efetivamente como solvente de gadolínia. (ii) a segunda, refere-se a uma fração de solução sólida (U_{1-y} ,Gd_y)O₂, com y>0. Trata-se, é claro, de uma representação simplificada para uma situação que pode ser tão complexa quanto aquela em que y varia no interior da amostra. Lembremos do capítulo 2, que um modelo semelhante a este também foi proposto por **Song** *et al.* [6].

Como antecipado, os picos foram ajustados utilizando-se curvas Lorentzianas e considerando-se os dois primeiros comprimentos de onda do cobre para o feixe de raios-X: $K_{\alpha 1} = 1,540562$ Å e $K_{\alpha 2} = 1,544390$ Å [23]. Saliente-se que foram considerados três vínculos para cada par de picos nos ajustes considerados: 1) área sob o pico $K_{\alpha 1}$

igual a duas vezes a área sob o pico $K_{\alpha 2}$; 2) larguras de linha iguais para ambos os picos; e 3) centróides das linhas (i.e., $\theta_{\alpha 1} = \theta_{\alpha 2}$) respeitando a equação de Bragg $\frac{\operatorname{sen} \theta_{\alpha 1}}{\operatorname{sen} \theta_{\alpha 2}} = \frac{K_{\alpha 1}}{K_{\alpha 2}}.$





Embora uma mistura de Lorentziana com Gaussiana (i.e., pseudo-Voigt) seja a forma mais utilizada para ajuste de picos presentes em espectros de raios-X, utilizaremos, por simplicidade, uma curva com caráter 100% Lorentziana, ou seja, uma expressão dada analiticamente por:

$$y(x) = \frac{y_0}{(x - x_0) + \Gamma^2/4}$$
(6.1)

onde x_0 é a centróide da curva e Γ é sua largura a meia altura.

Tal opção não é restritiva, posto que estamos verdadeiramente interessados em ajustar a posição central dos picos, ou seja, em determinar a melhor centróide para cada pico experimental. Por serem curvas semelhantes na forma e de mesma simetria, é sabido que o caráter Lorentziano x Gaussiano não interfira significativamente no resultado do ajuste.

O resultado dos ajustes para cada par de picos pode ser visto nas figs.6.3, 6.5, 6.6 e 6.7, para as concentrações 0, 3, 7 e 10%, respectivamente.

A fig. 6.3 é um bom padrão de comparação para os outros difratogramas, pois as curvas teóricas que correspondem aos pares de picos $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ estão perfeitamente resolvidas para cada plano hkl.

As posições angulares ajustadas (i.e., as centróides das Lorentzianas) para os picos deste difratograma e, também, para os difratogramas das outras amostras, foram apresentados nas tabelas 5.1 - 5.5.

É interessante aqui, determinar os parâmetros de rede para as frações urânia pura e urânia – gadolínia, utilizando as centróides (2 θ) resultantes dos ajustes. Para tal, utilizamos a equação para o parâmetro de rede cúbica, como descrita por **B.D. Cullity** [23]

$$\frac{1}{a^2} = \frac{4 \operatorname{sen}^2(K\alpha)}{\lambda^2 \left(h^2 + k^2 + l^2\right)}$$
(6.2)

Em todas as concentrações, foi plotado para ambas as componentes, a reta r(z), onde $4 \operatorname{sen}^2 \theta = r$ e $\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2) = z$, sendo $1/a^2$ o coeficiente angular da reta ajustada.



Figura 6.2: Expansão dos picos correspondentes aos planos (hkl) da estrutura da fluorita apresentada pelos compostos $UO_2 - X\%$ Gd_2O_3 e aos planos (h'k'l') (h'=2h, k'=2k, l'=2l) da estrutura cúbica da gadolínia.



Figura 6.3: Curvas teóricas ($K_{\alpha l}$ e $K_{\alpha 2}$) ajustadas aos picos experimentais do difratograma de raios-X para a amostra de 0%.



Figura 6.4: Função angular $4sen^2\theta$ (da componente urânia pura da amostra de 3%) versus o produto $\lambda^2 \Sigma$ (índices de Miller)² para ambos os comprimentos de onda $K_{\alpha l}$ $K_{\alpha 2}$. A reta ajustada foi obtida por regressão linear.

Um exemplo da função r(z), onde foram utilizadas as posições angulares (2 θ) obtidas no ajuste anterior, é mostrado na fig. 6.4. O parâmetro de rede dado pela raiz quadrada do inverso do coeficiente angular da reta acima, desta amostra (urânia pura) e das que contém gadolínia, são mostrados na tabela 6.1, juntamente aos resultados obtidos por análise de Rietveld, a título de comparação.

A fig. 6.5, análoga à fig. 6.3, mostra os picos experimentais, individualizados a partir do difratograma da amostra com 3% de Gd_2O_3 , ajustados, cada um, com dois pares de curvas Lorentzianas.

Os pares de curvas de ajuste, em azul, constantes nas figs. 6.5; 6.6 e 6.7, pertencem a estrutura que concluímos ser da urânia pura, já os pares em verde, nas mesmas figuras, pertencem a estrutura que concluímos ser da solução sólida. Assim, verificamos que a fase das amostras, embora seja única e pertencente a fluorita $(U_{1-y},Gd_y)O_2$, não possui uma completa homogeneidade ao longo da amostra, possuindo regiões que contenham a urânia pura, ou quase pura, mesmo que em pequena proporção (ver pico (511) p. ex., da fig. 6.7), e regiões em que existe a completa dissolução da gadolínia na urânia.



Figura 6.5: Curvas teóricas ($K_{\alpha l}$ e $K_{\alpha 2}$) ajustadas aos picos experimentais do difratograma de raios-X para a amostra de 3%.



Figura 6.6: Curvas teóricas ($K_{\alpha l}$ e $K_{\alpha 2}$) ajustadas aos picos experimentais do difratograma de raios-X para a amostra de 7%.



Figura 6.7: Curvas teóricas ($K_{\alpha l}$ e $K_{\alpha 2}$) ajustadas aos picos experimentais do difratograma de raios-X para a amostra de 10%.



Figura 6.8: Parâmetro de rede calculados versus concentração de $UO_2 - Gd_2O_3$ para a fase UO_2 .

Na figura 6.8 são plotados os parâmetros de rede das duas componentes presentes na pastilhas sinterizadas, como função da concentração inicial de gadolínia, para as posições angulares (2θ), obtidas por ajustes individuais dos picos.

Apesar do reduzido número de pontos compondo cada reta, tendências de comportamento podem ser percebidas. Verifica-se que, para a fração urânia pura, o parâmetro de rede tende manter-se constante (≈ 0.5469 nm), enquanto a fração (U_{1-y},Gd_y)O₂ diminui com X, segundo a taxa de -2,055x10⁻⁴. É interessante comparar este gráfico com os resultados obtidos por Fukushima [2], apresentados na fig. 3.2.

Os resultados do refinamento pelo Método de Rietveld são apresentados nas figs. 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12.



Figura 6.9: Refinamento para o difratograma de 0%.



Figura 6.10: Refinamento para o difratograma de 3%.



Figura 6.11: Refinamento para o difratograma de 7%.



Figura 6.12: Refinamento para o difratograma de 10%.



Figura 6.13: Parâmetros de rede versus concentração de $UO_2 - Gd_2O_3$, obtidos através do Método de Rietveld para as componentes UO_2 e $(U_{1-y}, Gd_y)O_2$.

Na tabela 6.1 podemos ver os parâmetros de rede resultantes do refinamento. Esses dados estão graficados na fig. 6.13. Ambas frações vêem seus parâmetros diminuírem com a concentração. Em adição, as taxas de redução (declividades das retas) são semelhantes. Possivelmente, isto é resultado de uma tendência apresentada, neste caso pela rotina matemética do Fullprof, que tenta aproximar ou superpor os dois subespectros ajustados.

É interessante verificar o comportamento diferente do parâmetro de rede da fração urânia pura, quando comparado ao método anterior de ajuste. Considerando que não há motivos evidentes que justifiquem a redução do parâmetro de rede do UO₂, preferimos acreditar no comportamento deste parâmetro como apresentado na fig. 6.8.

Ambos os métodos, entretanto, são consistentes no tocante à variação do parâmetro de rede da fração $(U_{1-y},Gd_y)O_2$, conforme podemos testemunhar comparando, mais uma vez, os gráficos das fig.6.8 e 6.13.

Concentração	Parâmetro de rede a (nm)						
X%	Ajuste ir	ndividual	Fullprof				
	Fase UO ₂	Fase (U,Gd)O ₂	Fase UO ₂	Fase (U,Gd)O ₂			
0	0,54680		0,54704				
3	0,54669	0,54564	0,54628	0,54659			
7	0,54717	0,54493	0,54592	0,54499			
10	0,54685	0,54419	0,54488	0,54479			

Tabela 6.1: Valores obtidos para o parâmetro de rede.

6.2 Difusividade/Condutividade térmica

Na fig. 6.14, é possível ver tanto as curvas de difusividade, quanto as curvas de condutividade térmica, normalizadas a 95%DT.





Observando a fig. 5.6 vemos, inicialmente que a difusividade térmica, para cada concentração em particular, diminui assintoticamente com a temperatura, em todo o intervalo considerado. Nisto, os dados obtidos no presente trabalho concordam com aqueles medidos por autores como Fukushima [2] e Hirai [3].

Na verdade, não há na literatura discordâncias evidentes com relação à dependência da difusividade com a temperatura. Não obstante, como veremos adiante, os parâmetros que determinam exatamente esta dependência (i.e., A e B na eq.(3.1)) podem variar de autor para autor. Além disto, como esperado, as "constantes" mudam em função da concentração de gadolínia e da porosidade.

Por sinal, a dependência da difusividade com a concentração já ficou evidente a partir da fig. 5.6. Vemos que, quanto maior a concentração de gadolínia dissolvida na urânia, menor será a difusividade térmica da pastilha. Isto explica-se pelo fato de que, ao introduzir descontinuidades químicas na rede da urânia (i.e., átomos de Gd), maior será o número de centros para espalhamento de fônons. O aumento do espalhamento de fônons, como sabemos da literatura, está diretamente vinculado ao aumento de resistividade e à condução de calor [1].

Não só a introdução de impurezas mas, também, a simples descontinuidade de matéria, ou seja, a presença de poros em um material representa, como vimos no capítulo 2, um fator de redução da condutividade térmica.

Assim também concluímos, ao verificar o deslocamento das curvas de difusividade, em todo o intervalo de temperatura medido, no sentido de menores valores para amostras mais porosas. Isto é particularmente mais evidente para as menores concentrações de gadolínia. É devido a essa dependência que, conforme usualmente procedido na literatura, normalizamos os valores de difusividade para uma determinada porosidade, no caso 95%DT.

Isto foi feito para as amostras de 0, 3, 7 e 10% de Gd_2O_3 , considerando as %DT em 91,3459; 88,5691; 89,4153; e 86,8974, respectivamente, com o auxílio da eq.(6.3), proposta em [2]

$$\alpha_{95} = \alpha_m \, \frac{(1-P)(1-0.05\eta)}{(1-\eta P)(1-0.05)} \tag{6.3}$$

63

O resultado desta transformação pode ser visto na fig. 6.14 (eixo y, à direita do gráfico).



pontilhada das curvas de Fukushima foram geradas numericamente, visto que o autor não mede, efetivamente, em temperaturas menores que 673K Uma vez normalizada a difusividade para 95% DT, efetuamos o cálculo da condutividade térmica, propriamente dita, onde foi usado o calor específico, como calculado a partir da eq.(2.3), considerando-se cada uma das temperaturas utilizadas. Os valores encontrados estão na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores de Cp calculados a partir da eq.(2.3) para as várias concentrações. Os valores de O/M foram calculados com a hipótese de existir apenas urânio tetravalente (U⁴⁺).

Temperatura		Cp $(J/K.g)$ 3% 7% 10% $O/M = 1,978$ $O/M = 1,950$ $O/M = 1,929$ 0.2507 0.2507 0.2507					
(K)	0%	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		10%			
	O/M = 2,000	O/M = 1,978	O/M = 1,950	O/M = 1,929			
373	0,2597	0,2597	0,2597	0,2597			
473	0,2785	0,2785	0,2785	0,2785			
673	0,2979	0,2979	0,2979	0,2979			
1073	0,3167	0,3167	0,3167	0,3167			
1473	0,3293	0,3293	0,3293	0,3293			

As curvas obtidas para a condutividade térmica, igualmente normalizadas a 95%DT, também são mostradas na fig. 6.14 (eixo y, à esquerda do gráfico).

Embora não exista na literatura condições de concentração de gadolínia iguais as aqui apresentadas, é possível comparar as curvas de condutividade com aquelas obtidas por alguns autores [1, 2, 3, 17]. De uma forma geral, verificamos que existe consistência entre nossos dados e os resultados obtidos por aqueles autores. A fig. 6.15 reúne os valores obtidos por Fukushima e os deste trabalho, sobrepostos em um gráfico único. Observa-se que, apesar de existem diferenças percentuais na concentração de gadolínia, para altas temperaturas a coincidência das curvas é bastante razoável.

Uma extensão numérica dos dados daquele trabalho, cujo intervalo de temperatura se inicia em 688K, foi feita até a temperatura de 288K, para que pudéssemos comparar com os nossos valores, obtidos nesta região de temperaturas. Embora as únicas concentrações de trabalho nominalmente semelhantes são 0 e 3%, é possível observar que ambos os conjuntos de dados estão consistentes entre si, principalmente se consideramos a região acima de 1000K.





Eventuais discordâncias nos valores de condutividade térmica podem ser atribuídas a uma série de fatores, os quais podem ser classificados em três grupos principais:

- Amostras quimicamente diferentes (i.e., com diferentes graus de impurezas, inhomogeneidades, etc.), apesar de mesma especificação nominal da concentração total inicial de gadolínia;
- Amostras microestruturalmente distintas (i.e., estrutura de poros e grãos não reproduzida), devido às variantes nas condições de preparação das amostras (i.e., mistura dos pós precursores, tempo e temperatura de sinterização, etc.);
- Elementos de excitação térmica (pulso laser) e de leitura da temperatura (detetor IR) com atuações dissimilares;

Cada um destes fatores, individualmente, ou combinados entre si pode acarretar diferenças significativas nas curvas de *Condutividade x Temperatura*.

Outro arranjo, ou forma de apresentação para os dados de difusividade térmica lidos no difusivímetro e normalizados a 95%DT, é aquele apresentado na fig. 6.16. Ali, vemos plotadas a difusividade e a condutividade térmicas em função da concentração, para as várias temperaturas medidas.

Como já se podia observar mesmo a partir da fig. 6.14, aqui, de forma mais explícita, verificamos que a condutividade térmica diminui assintoticamente com a concentração. No entanto, esta dependência depende fortemente da temperatura, como podemos concluir olhando para as curvas obtidas nas temperaturas 373K e 1473K. No primeiro caso, uma forte queda ocorre com o aumento do teor inicial de gadolínia. No segundo, a condutividade é praticamente constante com a concentração. O fato de que a condutividade é insensível aos defeitos em altas temperaturas é fato conhecido e comentado por alguns autores [2, 3].

Aqui, cumpre observar mais atentamente a dependência da resistividade térmica (igual ao inverso da condutividade) com a temperatura, como consta na fig. 6.17. Verifica-se, mais evidentemente nas duas maiores concentrações, que existe um afastamento da linearidade na região de altas temperaturas. O afastamento é tal, que sugere a existência de um outro regime de condução de calor nestas amostras, para aquela faixa de elevadas temperaturas. É interessante, então, tentar introduzir uma nova função para a resistividade térmica, e que responda por este peculiar regime de transporte térmico. Uma função tentativa seria um polinômio de segundo grau, do tipo

 $R = A + BT - CT^2$, e seu ajuste para as curvas de resistividade é apresentado na fig. 6.18.



Tabela 6.3: Valores de A, B e C obtidos utilizando-se as diferentes funções de ajuste e considerando-se a região de temperatura de 273~1573K.

		0%	3%	7%	10%
Condutividade	А	6,7 <u>+</u> 0,4	10,7 <u>+</u> 0,1	18,2 <u>+</u> 0,4	25 <u>+</u> 1
K = 1/(A + BT)	$(x10^{-2} \text{ mK/W})$				
	В	2 <u>+</u> 7	2 <u>+</u> 2	2 <u>+</u> 7	1,6 <u>+</u> 0,2
	$(x10^{-4} \text{ m/W})$				
Resistividade	А	6,8 <u>+</u> 0,3	10,7 <u>+</u> 0,2	17,7 <u>+</u> 0,2	25 <u>+</u> 2
R = A + BT	$(x10^{-2} \text{ mK/W})$				
	В	2 <u>+</u> 3	2 <u>+</u> 2	2 <u>+</u> 3	1,8 <u>+</u> 0,2
	$(x10^{-4} \text{ m/W})$				
Resistividade	Α	0	10,4 <u>+</u> 0,4	15,9 <u>+</u> 0,5	20 <u>+</u> 1
$R = A + BT - CT^2$	$(x10^{-2} \text{ mK/W})$				
	В	0	2,0 <u>+</u> 0,1	2,6 <u>+</u> 0,1	3,2 <u>+</u> 0,4
	$(x10^{-4} \text{ m/W})$				
	С	0	0,51 <u>+</u> 0,06	4,2 <u>+</u> 0,7	9,48 <u>+</u> 0,02
	$(x10^{-8} \text{ m/WK})$				

Através da fig. 6.18, percebe-se que o polinômio de segundo grau ajusta bastante bem as curvas de resistividade e, em particular, dá conta da tendência à saturação que ocorre nas maiores concentrações. Devido ao aparente erro experimental contido no ponto de maior temperatura, a concentração de 0% não teve os dados ajustados pelo polinômio.

É interessante resgatar que Fukushima *et al.* [2] também observam um desvio da linearidade para temperaturas acima de 1.600K, inclusive para teores pequenos de gadolínia. No entanto, naquele trabalho não é feita nenhuma abordagem especial com relação a este desvio, nem sequer é proposto uma nova função de ajuste capaz de dar conta da tendência à saturação apresentada pela condutividade térmica com o aumento de temperatura.

É claro que, a partir das retas da fig. 6.17 ou das curvas das fig. 6.14 é possível, através de ajuste numérico, obter-se os coeficientes A e B da eq.(3.1), para cada concentração caracterizada termicamente. Os valores obtidos estão mostrados na tabela 6.3. Os valores de A, B e C obtidos através do polinômio de segunda ordem também podem ser vistos na tabela 6.3. Em alguns casos, diferenças não desprezíveis são verificadas entre os A's e B's obtidos nas diferentes opções de ajuste.

Utilizando os valores de A e B obtidos no ajuste da condutividade, foram geradas as curvas vistas na fig. 6.15, onde também estão presentes, para efeitos de comparação, as curvas de Fukushima geradas da mesma forma.




7. CONCLUSÕES

As conclusões da presente investigação, objetivamente apresentadas, são:

- Foram preparados óxidos do tipo UO₂-X%Gd₂O₃ na forma de pastilhas, por sinterização em atmosfera redutora;
- A sinterização, nas condições de atmosfera (H₂), pressão (1 atm), temperatura (1700°C) e tempo (4h) em que foi realizada, dissolve a gadolínia na urânia, produzindo um material óxido que, embora monofásico na estrutura da fluorita, não é homogêneo com relação à concentração de gadolínio;
- Uma fração representativa do dióxido de urânio permanece virtualmente pura, isto é, tendo dissolvido pouca ou nenhuma gadolínia em seu interior; outra fração representa uma solução sólida (U_{1-y},Gd_y)O₂, que contém gadolínio substitucional ao urânio, mantendo a estrutura cúbica original;
- O parâmetro de rede da fração urânia "pura" se mantém constante enquanto que o parâmetro de rede da fração solução sólida (U_{1-y},Gd_y)O₂ decresce com a concentração inicial de gadolínia X;
- A condutividade térmica das pastilhas sinterizadas diminui assintoticamente com a temperatura ou, dito de outra forma, a resistividade térmica aumenta linearmente com T, isto é, de acordo com a equação R = A+BT;
- Nas amostras com as maiores concentrações iniciais de gadolínia (i.e., 7% e 10%) ocorre, um desvio na linearidade da função Resistividade Térmica *versus*

Temperatura, a qual tende a saturar sendo, por isto, melhor ajustada por um polinômio de segundo grau do tipo $A + BT - CT^2$;

7. A condutividade térmica das pastilhas sinterizadas diminui, também assintoticamente, com X, isto é, quanto maior a oferta inicial de gadolínia disponível para a reação de sinterização, tanto maior será a resistividade térmica do óxido produzido.

APÊNDICES

A. Fundamentação Teórica

A.1 Considerações gerais

Apresentaremos aqui o desenvolvimento de dois modelos matemáticos aplicáveis ao *método laser-flash*. O primeiro é apresentado por **Parker** *et al.* [24]. É o trabalho pioneiro a apresentar um modelo matemático para obtenção da condutividade térmica em materiais sólidos, em função de parâmetros de experimentais, *a priori*, mensuráveis. Em sua essência, o método considera a injeção de um *flash* de calor em uma amostra considerada lateralmente uniforme, de espessura L. A variação na temperatura da amostra devido ao calor absorvido deve poder ser medida por um termopar acoplado na face oposta à iluminação.

O segundo é o modelo de **R. Cowan** [18]. Trata-se de uma generalização do modelo de Parker, que considera perdas de calor que inevitavelmente ocorrem neste tipo de experimento.

A.2 O Modelo de Parker

O tratamento de Parker para a determinação da difusividade térmica através do método *laser-flash* parte da solução apresentada por **H.S. Carslaw and J.C. Jaeger** [25], para o problema da evolução temporal da distribuição espacial de temperatura T(x,t), em um sólido isolado de espessura uniforme L. Neste caso, considera-se uma distribuição inicial (em t=0) dada por T(x,0), e a solução da eq.(2.1) se torna:

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_{0}^{L} T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-cn^{2}\pi^{2}t/L^{2}} \cos \frac{n\pi x}{L} \int_{0}^{L} T(x,0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx$$
(A.1)

onde α é a difusividade térmica, dada em cm²/s.

Parker considera que, se um pulso de energia Q foi absorvido uniformemente em t ≤ 0 numa pequena camada superficial de espessura g na amostra, podemos escrever a distribuição de temperatura T(x,0) como sendo:

$$T(x,0) = \begin{cases} \frac{Q}{DCg} & para \ 0 < x < g \\ 0 & para \ g < x < L \end{cases}$$

Com esta condição inicial, teremos, para a eq. (A.1) uma solução do tipo:

$$T(x,t) = \frac{Q}{DCL} 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\sin(n\pi g/L)}{n\pi g/L} e^{-cm^2 \pi^2 t/L^2}$$
(A.2)

onde D é a densidade específica e C é o calor específico.

Supondo g muito pequeno, sen $n\pi x/L \approx n\pi x/L$, e considerando a temperatura na face oposta à irradiada, x = L, teremos:

$$T(L,t) = \frac{Q}{DCL} \left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-cm^2 \pi^2 t / L^2} \right]$$
(A.3)

Aqui, é interessante definir dois parâmetros adimensionais, V e ω , que dependem do tempo e da espessura da pastilha, tal que:

$$V(L,t) = \frac{T(L,t)}{T_{M}} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n} e^{-n^{2}\omega}$$
(A.4)

onde

$$T_{M} = \frac{Q}{DCL} \tag{A.5}$$

representa a temperatura máxima na superfície x = L, e

$$\omega = \frac{\alpha \pi^2 t}{L^2} \tag{A.6}$$

A partir da curva (fig. A.2), representativa da eq.(A.4), podemos determinar numericamente a difusividade térmica α como sendo:



$$\alpha = \frac{1,38L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \tag{A.7}$$

Figura A.2: Curva característica para a eq.(A.4)

onde $t_{1/2}$ é o tempo necessário para se atingir a metade da temperatura máxima (i.e., V= 0,5) na superfície oposta à irradiada.

Embora a eq.(A.7) seja, por si só, suficiente para entendermos como funciona a rotina de tratamento de dados no difusivímetro para o cálculo da difusividade, é interessante apresentar a chamada temperatura efetiva da pastilha, como determinada por Parker.

Da mesma forma que definimos e obtemos V(L,t), é possível encontrar uma expressão análoga para o parâmetro V, mas considerando agora a superfície irradiada (i.e., em x = 0), que é:

$$V(0,t) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \omega}$$
(A.8)

É possível obter-se um valor médio espacial do parâmetro V, fazendo a média aritmética entre a eq.(A.4) e a eq.(A.8), e assim chegamos à seguinte expressão

$$\frac{V(L,t) + V(0,t)}{2} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} e^{-4n^2\omega}$$
(A.9)

Como V não depende unicamente da posição (x=0 ou x=L), mas também depende do tempo, faz-se necessário determinar a média temporal desse parâmetro que, a partir da eq.(A.10), é expressa por:

$$V_{e} = 1 + \frac{2}{\omega_{1/2}} \int_{0}^{\omega_{1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-4n^{2}\omega} d\omega$$
 (A.10)

onde $\omega_{l/2}$ se refere ao tempo no qual a fração V atinge metade de seu máximo. Resolvendo a integral temos, para $\omega_{1/2} = 1,38$ como proposto anteriormente,

$$V_e = 1 + \frac{1}{2,76} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[1 - e^{-5.52n^2} \right] \approx 1.6$$
 (A.11)

ou seja, a *temperatura efetiva* $T_e(x,t)$ deverá ser:

$$T_e = V_e T_M = 1,6T_M \tag{A.12}$$

A.3 O Modelo de Cowan

O modelo de **R. Cowan** [26] considera um elemento cilíndrico, no qual a distribuição de temperatura é determinada pela propagação de um pulso de energia perpendicularmente ao plano base do elemento (na prática uma pastilha), e que satisfaz à equação unidimensional de condução de calor (eq.(2.2)):

$$\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$$

sujeito às seguintes condições de contorno

$$\begin{pmatrix} k \frac{\partial T}{\partial x} \end{pmatrix}_{x=0} = W_0$$

$$\begin{pmatrix} k \frac{\partial T}{\partial x} \end{pmatrix}_{x=L} = H - W_L$$
(A.13)

onde H=H(t) é a potência por unidade de área depositada na superfície da pastilha e $W_x=W(T_x)$ é a potência irradiada por unidade de área nas faces x = 0 ou x = L, como esquematizado na fig. A.3

Tais condições são impostas supondo-se que a troca de calor entre qualquer das faces da pastilha e o meio é proporcional ao gradiente de temperatura nas interfaces (x=0 ou x=L).



Figura A.3: Incidência e emissão de energia radiante em uma amostra.

Cowan admite que a amostra possui um certo perfil inicial de temperatura do tipo:

$$T(x,0) = T_x^0 = T_0^0 + (T_L^0 - T_0^0) \frac{x}{L}$$
(A.14)

Também tem-se que para t=0,

$$\left(k\frac{\partial T_x^0}{\partial x}\right)_{x=0} = W_0^0$$
$$\left(k\frac{\partial T_x^0}{\partial x}\right)_{x=L} = H^0 - W_L^0$$

Definindo uma função $\theta(x,t)$, como a diferença entre a temperatura instantânea (para t>0) e a distribuição inicial de temperatura, isto é:

$$\theta(x,t) = T(x,t) - T_x^0 \tag{A.15}$$

e a equação de condução se torna:

$$\alpha \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{\partial \theta}{\partial t}$$
(A.16)

Por seu lado, as condições de contorno ficam dadas por:

$$\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(k\frac{\partial(\theta + T_x^0)}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(k\frac{\partial \theta}{\partial x} + k\frac{\partial T_x^0}{\partial x}\right)_{x=0} = W_0$$
$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{1}{k}\left(W_0 - W_0^0\right)$$

A expansão (em série de Taylor) de W_0 - W_0^0 , retendo apenas o primeiro termo, se torna:

$$\frac{1}{k} \left(W_0 - W_0^0 \right) = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial W_0}{\partial T} \right)_{T_0^0} \Delta T_0^0 = c_0 \Delta T_0^0$$

E a nova condição de contorno, em x=0, será dada por:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{x=0} = c_0 \theta(0,t) \tag{A.17}$$

onde $\Delta T_0^0 = \theta(0, t)$

Por outro lado,

$$\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=L} = \left(k\frac{\partial(\theta + T_x^0)}{\partial x}\right)_{x=L} = \left(k\frac{\partial \theta}{\partial x} + k\frac{\partial T_x^0}{\partial x}\right)_{x=L} = H - W_L$$
$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x=L} = \frac{1}{k}(H - H^0) - \frac{1}{k}(W_L - W_L^0)$$

80

Analogamente, a expansão em Taylor de W_L - W_L^0 , será:

$$\frac{1}{k}(W_L - W_L^0) = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial W_0}{\partial T}\right)_{T_L^0} \Delta T_L^0 = c_L \Delta T_L^0$$

e, chamando $\frac{1}{k}(H - H^0) = F(t)$ e $\Delta T_L^0 = \theta(L, t)$, teremos a segunda condição de

contorno descrita como:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{x=L} = F(t) - c_L \theta(L,t)$$
(A.18)

A solução da eq.(A.16) pode ser obtida através do método das transformadas de Laplace [27], que nos fornece:

$$\ell[\theta(x,t)] = \phi(x,s)$$
; $\ell\left[\frac{\partial \theta(x,t)}{\partial t}\right] = s\phi(x,s)$; $\ell[F(t)] = f(s) = f$

Rescrevendo as eq.(A.16), (A.17) e (A.18)

$$\alpha \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = s\phi \tag{A.16'}$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x=0} = c_0\phi(0,s) \tag{A.17'}$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x=L} = f - c_L \phi(L, s)$$
(A.18')

A solução geral da eq.(A.16') é expressa por uma equação exponencial do tipo:

$$\phi(x,s) = Ae^{x\sqrt{s/\alpha}} + Be^{-x\sqrt{s/\alpha}}$$
(A.19)

Aplicando a primeira condição de contorno (eq.(A.17')), resulta:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x=0} = \sqrt{s/\alpha} (A-B) = c_0 \phi(0,s)$$

ou

$$A = B \frac{\sqrt{s/\alpha} + c_0}{\sqrt{s/\alpha} - c_0} \tag{A.20}$$

E, aplicando a segunda condição (eq.(A.18')), resta:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x=L} = \sqrt{s/\alpha} \left[Ae^{L\sqrt{s/\alpha}} - Be^{-L\sqrt{s/\alpha}}\right] = f - c_L\phi(L,s)$$

ou ainda:

$$f = A\left(\sqrt{s/\alpha} + c_L\right)e^{L\sqrt{s/\alpha}} - B\left(\sqrt{s/\alpha} - c_L\right)e^{-L\sqrt{s/\alpha}}$$
(A.21)

Substituindo A na eq.(A.21) e fazendo $z = L\sqrt{s/\alpha}$, determina-se que:

$$B = \frac{L(z - Lc_0)f}{(z^2 + az + b)e^z - (z^2 - az + b)e^{-z}}$$
(A.22)

onde

$$a = L(c_0 + c_L) e b = L^2 c_0 c_L.$$

Voltando à eq.(A.20), teremos o valor de A como:

$$A = \frac{L(z + Lc_0)f}{(z^2 + az + b)e^z - (z^2 - az + b)e^{-z}}$$
(A.23)

Substituindo então, A e B como dados pelas eqs.(A.22) e (A.23), a solução proposta (eq.(A.19)), será dada por:

$$\phi(x,s) = Lf(s) \left[\frac{(z+Lc_0)e^{zx/L} + (z-Lc_0)e^{-zx/L}}{(z^2+az+b)e^z - (z^2-az+b)e^{-z}} \right]$$
(A.24)

Considerando que z seja um imaginário puro do tipo z = iy, escreve-se

$$\phi(x,s) = Lf(s) \left[\frac{(iy + Lc_0)e^{iy x/L} + (iy - Lc_0)e^{-iy x/L}}{(-y^2 + iay + b)e^{iy} - (-y^2 - iay + b)e^{-iy}} \right] = Lf(s) \left[\frac{iy[e^{iy x/L} + e^{-iy x/L}] + Lc_0[e^{iy x/L} - e^{-iy x/L}]}{-y^2(e^{iy} - e^{-iy}) + iay(e^{iy} + e^{-iy}) + b(e^{iy} - e^{-iy})} \right] = Lf(s) \left[\frac{y \cos(y x/L) + Lc_0 \sin(y x/L)}{ay \cos y + (b - y^2) \sin y} \right]$$
(A.25)

Entretanto, a expressão à direita da igualdade apresenta uma singularidade para y que satisfaz

$$ay\cos y = -(b-y^2)\sin y \,.$$

Rearranjando a função do denominador, ficamos com a equação transcendental

$$\cot y = \frac{y}{a} - \frac{b}{ay}$$
(A.26)

cuja solução fornece resultados reais para y. Devem ser escolhidas somente a parte positiva, porque as soluções positivas e negativas representam os mesmos valores de s.

Graficamente, a eq.(A.26) pode ser representada na fig. A.4.



Figura A.4: *Curvas* coty e(y/a) - (b/ay), *plotados contra* $y(com a = 3; e b = a^2/4)$

Vemos que, assim, existem infinitas soluções (y_n) para a equação transcendental, tal que $n\pi < y_n < (n-1)\pi$

Efetuando-se a transformada inversa de Laplace na eq.(A.25), teremos a solução para a distribuição de temperatura, em sua forma mais geral.

Mas, para uma solução exata, é necessário escolher uma F(t) de tal forma que possa descrever o sinal emitido pela fonte do feixe incidente. Considere então, F(t) como uma função constante, do tipo degrau, da seguinte forma

$$F(t) = \begin{cases} 0 & em \ t \le 0 \\ \frac{2Q}{L^2 c_p \rho} & em \ t > 0 \end{cases}$$

A solução da eq.(A.16) será obtida a partir da seguinte propriedade de transformadas inversa de Laplace [27]

$$\ell^{-1}\left[\frac{P(s)}{Q(s)}\right] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{P(\alpha_n)}{Q'(\alpha_n)} \exp(\alpha_n t)$$
(A.27)

onde α_n são os pontos de singularidade da função entre colchetes, isto é, $\alpha_n = s_n = -\frac{\alpha y_n^2}{L^2}$

Aplicando a propriedade da eq.(A.27) à eq.(A.25), resulta:

$$\theta(x,t) = \sum_{n} L \frac{2Q}{L^2 c_p \rho} y_n \frac{\left[\cos(y_n x/L) + (L c_0 / y_n) \sin(y_n x/L)\right]}{\sin y_n \left[1 + a - 2b / a + b / y_n^2 + b^2 / (a y_n^2)\right]} e^{-\alpha y_n^2 t/L^2}$$

ou

$$\frac{Lc_p \rho \theta(x,t)}{Q} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} y_n^2 \frac{\left[\cos(y_n x/L) + \left[a/y_n(1+r)\right] \sin(y_n x/L)\right]}{D_n} e^{-\alpha y_n^2 t/L^2}$$
(A.28)

onde,

$$D_{n} = y_{n}^{2} \operatorname{sen} y_{n} \left(1 + a - \frac{2b}{a} + \frac{y_{n}^{2}}{a} + \frac{b}{y_{n}^{2}} + \frac{b^{2}}{ay_{n}^{2}} \right);$$

$$Lc_{0} = \frac{a}{1 + r} \quad e \quad r = \frac{c_{L}}{c_{0}}$$

De acordo com **R. Cowan** [18], para que o modelo seja válido, o fluxo de calor nas bordas laterais deve ser desprezível e a mudança de temperatura induzida pelo pulso Qpequena o bastante para que $W(T_x)$, nas eq.(A.17) e eq.(A.18), seja linear acima da região considerada.

Se for levado em conta pequenas perdas, ou seja, considerando $a \ll 1$, pode-se mostrar que:

$$\begin{array}{l} y_{0} \approx a^{1/2} \\ y_{n} \approx n\pi + \frac{a}{n\pi} \end{array} \right\} , \qquad n > 0$$

$$\begin{array}{l} D_{0} \approx 2a \\ D_{n} \approx (-1)^{n} n^{2} \pi^{2} \end{array} \right\} , \qquad n > 0$$

$$(A.29)$$

e assim, a eq. (A.28) será

$$\frac{Lc_p \rho \theta(x,t)}{Q} = \frac{\left[\cos\left(a^{1/2} x/L\right) + \left[a^{1/2}/(1+r)\right]\sin\left(a^{1/2} x/L\right)\right]}{e^{\alpha y_n^2 t/L^2}} + 2\sum_{n=1}^{\infty} y_n^2 \dots$$

Considerando a face onde x = 0,

$$\frac{Lc_p \rho \theta(0,t)}{Q} = e^{-\alpha \, at/L^2} + 2\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-\alpha y_n^2 t/L^2}$$
(A.30)

No limite de $a \rightarrow 0$, a eq.(A.30) se reduz ã eq.(A.4), e a eq.(A.26) se torna

$$\cot gy_n = \frac{y_n}{a}$$

ou

$$y_n \operatorname{sen} y_n \cos y_n = \frac{a y_n^2}{a^2 + y_n^2}$$
 (A.31)

e a eq.(A.28), em x = 0, será:

$$\frac{Lc_p \rho \theta(0,t)}{Q} = 2\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(a^2 + y_n^2\right) \cos y_n}{\left(a + a^2 + y_n^2\right)} e^{-\alpha y_n^2 t/L^2}$$
(A.32)

Esta equação é idêntica à eq.(7) de Parker[28].

Saliente-se que, se não houver condição de a ou b pequenos, a equação deve ser usada em sua forma mais geral, descrita na eq.(A.28).

B. O Método de Rietveld e o Fullprof

O Método de Rietveld (MR), como apontado por **E.J. Kinast** [29], é uma alternativa a mais para o método do cálculo das intensidades integradas dos picos, sendo que até 1967 eram tratados individualmente. Os principais problemas desse método estão relacionados com as reflexões superpostas e com a perda de informações por não levar em conta as formas dos picos estudados. O MR considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes, e conseguir, de uma forma mais qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos, podendo também, ser aplicado a estruturas nucleares e magnéticas.

Tal método, consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, pelo método dos mínimos quadrados.

Existem duas categorias de ajuste, na primeira, leva-se em conta o refinamento estrutural, também chamado refinamento Rietveld, que considera toda estrutura cristalina do composto estudado. A segunda é o ajuste das posições dos picos difratados, chamado de indexação das reflexões de Bragg.

Através do MR torna-se possível a determinação de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, entre outros, e, em uma análise mais profunda, é possível ainda, determinar o tamanho de grão da amostra.

Para que o método forneça resultados satisfatórios, é necessário observar alguns cuidados na medição dos difratogramas, como: o intervalo angular de contagem, que deve ser grande; o passo angular, que deve ser pequeno; e a situação da amostra, que deve estar bem pulverizada, evitando efeito de randomização ou orientação preferencial.

E assim é possível apresentar o Programa Fullprof, que é de autoria de **J. Rodriguez-Carvajal** [22], e é usado para realizar refinamento Rietveld coletados com passo de ordem constante em 2 θ , ou realizar a indexação das reflexões de Bragg de um padrão, ajustando o perfil, sem conhecimento da estrutura completa.

O programa oferece muitas vantagens, entre elas temos:

- Escolha de uma função de linha, que pode ser Gaussiana, Lorentziana, pseudo-Voigt, entre outras;

- Realização de refinamento em dados difratados por nêutrons ou raios-X;

- Utilização de uma ou duas larguras de linha ($K_{\alpha 1} e K_{\alpha 2}$);

- Realização de refinamento para múltiplas fases (até 8);

- Possibilidade de duas funções de orientação preferencial;

- Geração da lista de picos difratados com respectivos valores de hkl, multiplicidade 2θ, intensidade integrada calculada e observada, largura a meia altura e erro;

- Refinamento de estruturas magnéticas;

- Refinamento considerando a dependência dos valores da largura a meia altura com hkl para efeitos de tamanho de grão;

- Refinamento de perfil, sem necessidade de parâmetros estruturais;

- Facilidade quanto à visualização de gráficos.

O refinamento estrutural, ou a indexação das reflexões de Bragg, só são realizadas se existirem dois arquivos: um com as informações experimentais (*.dat), e outro com as informações estruturais e perfis dos picos do difratograma escolhido (*.pcr), {ver como exemplo a fig. B.6}.

Para cada uma das funções utilizadas, existe uma expressão própria, por exemplo, a função pseudo-Voigt é descrita como

$$\Omega_{pV} = \eta \Omega_L + (1 - \eta) \Omega_G \tag{B.1}$$

onde

 η é um parâmetro refinável;

 Ω_L é a função Lorentziana;

 Ω_G é a função Gaussiana

A largura de linha a meia altura (FWHM) é calculada através de uma expressão do tipo

$$FWHM^{2} = (U + DST^{2})\tan^{2} 2\theta + V \tan \theta + W + \frac{IG}{\cos^{2} \theta}$$
(B.2)

onde U, V e W são os parâmetros que caracterizam a resolução experimental.

O fator de absorção, por exemplo, depende da geometria usada no equipamento de coleta de dados. Para os dados com geometria Debye-Scherrer, as intensidades devem ser corrigidas aplicando o fator de transmissão; para a geometria de Bragg-Bretano o fator de transmissão tem dependência com o ângulo de contagem.

É possível, para o Fullprof, fazer um cálculo aproximando das percentagens relativas de fases de uma amostra multifase, a partir das técnicas de difração. Porém, para uma análise quantitativa é essencial que sejam cumpridas duas condições:

- A amostra deve ser cuidadosamente preparada para a difração de pó;

- Os fatores de estrutura das fases devem ser calculados corretamente.

Os parâmetros de assimetria são os coeficientes de uma função de correção aos deslocamentos dos centros dos picos difratados. Em geral, os picos assimétricos aparecem abaixo de $2\theta = 40^{\circ}$. No Fullprof existe um parâmetro em que o usuário define o limite abaixo do qual se acha os picos assimétricos.

A geração das posições dos picos de Bragg é feita a partir dos parâmetros de rede, porém as ausências sistemáticas são conhecidas a partir do grupo espacial do composto. O Fullprof é muito sensível quanto à escolha correta do grupo espacial da amostra estudada, de modo que a definição de outro grupo que não o correto implica em divergência no processo de refinamento.

Os parâmetros iniciais usados no método dos mínimos quadrados devem ser próximos dos parâmetros físicos reais do que se quer estudar. Os parâmetros de rede podem atingir um máximo de 1% de erro dos valores reais para que o Fullprof possa convergir para o valor real da amostra, já as posições atômicas, o erro permitido é de, no máximo, 20% do real.

O processo de convergência do ajuste de refinamento depende de diversos fatores, entre eles estão os valores iniciais informados e a estratégia para o refinamento dos parâmetros, que foi amplamente explorada por **Kinast** [29], até a definição de uma que parecesse mais adequada, possibilitando que o programa entre em um processo de convergência, e forneça parâmetros refinados com significância física.

```
COMMUO2
! Files => DAT-file: uo2, PCR-file: uo2
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
 0 5 1 0 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
 0 0 0 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 1 0
1
!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
1.540560 1.544390 -0.5000 30.000 15.0000 0.7998 0.0000 30.50 0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin
                                     Step
                                            Thmax PSD Sent0
10 0.05 1.00 1.00 1.00 1.00 20.0000 0.0200 100.0000 0.000 0.000
!
  15 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE -> Patt# 1
0.10635 \ 21.00 \ 0.00000 \ \ 0.00 \ \ 0.00000 \ \ 0.00 \ \ 0.00000 \ \ 0.00 \ \ 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
20.179 -30.959 114.34 -145.03 74.914 -13.503
   0.000 0.000 0.000 0.000
                                 0.000 0.000
l_____
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 6.84
!-----
UO2
1
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
 Fm3m
             <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N t Spc /Codes
U U+4 0.00000 0.00000 0.00000 -0.33625 0.02083 0 0 0 0
       0.00 0.00 0.00 151.00 0.00
O O-2 0.25000 0.25000 0.25000 0.58198 0.04166 0 0 0 0
       0.00 0.00 0.00 141.00 0.00
!----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale
         Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.27734E-03 0.25551 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
                                                   0
 11.00000 81.000 0.000 0.000 0.000 0.000
       V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
   U
 0.023951 -0.038811 0.022248 0.004648 0.000000 0.000000 0.000000 0
 101.000 111.000 51.000 91.000 0.000 0.000 0.000
                  alpha beta gamma
       b
 а
            с
 5.470402 5.470402 5.470402 90.000000 90.000000 90.000000
31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.13916 0.03937 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 61.00 71.00 0.00 0.00
!Additional U,V,W parameters for Lambda2
 0.029657 -0.046599 0.026220 <-- U2,V2,W2 for lambda(2)
121.000000 131.000000 41.000000
```

Figura B.6: Arquivo *.pcr gerado para a análise de refinamento por MR, utilizado pelo programa Fullprof

8. BIBLIOGRAFIA

- 1. M. Peehs, W. Dörr, G. Gradel and G. Maier; J. Nucl. Mater.. **106**, 221 230 (1982). *Wärmeleitfähigkeit und Plastizität von UO*₂ mit Gd-Zusätzen.
- 2. S. Fukushima, T. Ohmichi, A. Maeda and H. Watanabe, J. Nucl. Mater.. **105**, 201 210 (1982). *The Effect of Gadolinium content on the Thermal Conductivity of Near-Stoichiometric (U,Gd)O*₂ *Solid Solutions*.
- 3. M. Hirai, J. Nucl. Mater. **173**, 247 254 (1990). Thermal Diffusivity of UO_2 – Gd_2O_3 Pellets.
- 4. M. Amaya, M. Hirai, T. Kubo, Y. Korei, J. Nucl. Mater. **231**, 29 33 (1996). *Thermal Conductivity Measurements on 10 wt% Gd*₂ O_3 *Doped UO*_{2+x}.
- 5. G. Gündüz and I. Uslu, J. Nucl. Mater.. 231, 113 120 (1996). Powder Characteristics and Microestructure of Uranium Dioxide and Uranium Dioxide Gadolinium Oxide Fuel.
- K.W. Song, K.S. Kim, J.H. Yang, K. W. Kang, Y.H. Jung, J. Nucl. Mater.. 288, 92 – 99 (2001). A Mechanism for the Sintered Density Decrease of UO₂ – Gd₂O₃ Pellets Under an Oxidizing Atmosphere.
- 7. S.M. Ho and K.C. Radford, Nuclear Technology. **73**, 350 360 (1986). *Structural Chemistry of Solid Solutions in the UO*₂-*Gd*₂*O*₃ *System*.
- 8. R.J. Beals and J.H. Handwerk, J. Am. Ceram. Soc.. 48, 271 274 (1965). Solid Solutions in the System Urania-Rare-Earth Oxides: I, UO₂-GdO_{1.5}.
- 9. M. Amaya, Mutsumi Hirai, J. Nucl. Mater.. **246**, 158 164 (1997). *The Effects of Oxidation on the Thermal Conductivity of* (U,M)O₂ *Pellets* (M=Gd and/or Simulated Soluble FPs).
- 10. http://alfa.ist.utl.pt/~lroriz/prodenerg/centrais_vapor.htm
- 11. J.K. Fink, J. Nucl. Mater.. 279, 1 18 (2000). Thermophysical Properties of Uranium Dioxide.
- 12. http://www.ctmsp.mar.mil.br/Energnuc.htm

- 13. W.D. Kingery and M.C. McQuarrie, J. Am. Ceram. Soc.. **37** (2), 67 72 (1954). *Thermal Conductivity: I, Concepts of Measurement and Factors Affecting Thermal Conductivity of Ceramic Materials.*
- 14. Hj. Matzke, P.G. Lucuta, R.A. Verrall, J. Henderson, J. Nucl. Mater.. 247, 121 126 (1997). Specific Heat of UO₂ -Based SIMFUEL.
- 15. W.D. Kingery, J. Francl, R.L. Coble and T. Vasilos, J. Am. Ceram. Soc.. **37** (2), 107 110 (1954). *Thermal Conductivity: X, Data for Several Pure Oxide Materials Corrected to Zero Porosity.*
- K.W. Song, K.S. Kim, Y.M. Kim, K.W. Kang, Y.H. Jung, J. Nucl. Mater.. 279, 253 258 (2000). Reduction of the Open Porosity of UO2 Pellets Trough Pore Structure Control.
- 17. T. Ohmichi, S. Fukushima, A. Maeda and H. Watanabe, J. Nucl. Mater.. **102**, 40 46 (1981). On the Relations Between Lattice Parameter and O/M Ratio for Uranium-Dioxide Trivalent Rare-Earth-Oxide Solid Solutions.
- 18. R.D. Cowan, J. Appl. Phys.. **34** (4), 926 927 (1963). Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity Temperature at High Temperatures.
- 19. L.M. Clark and R.E. Taylor, J. Appl. Phys.. **46** (2), 714 719 (1975). *Radiation Loss in the Flash Method for Thermal Diffusivity*.
- 20. A. Degiovanni and M. Laurent, Revue Physique Appliqué. **21** (7), 229 237 (1986). Une Nouvelle Technique D'Identification de la Diffusivité Thermique pour la Méthode Flash.
- 21. Arquivo JCPDS. Disponível em CD-Room. 1995.
- 22. J. Rodriguez-Carvajal, ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprof.98. "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinment and Pattern Matching Analysis".
- 23. B.D. Cullity, Addison-Wesley, 327 (1959). Elements of X-Ray Diffraction.
- 24. W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler and G.L. Abbort, J. Appl. Phys.. **32** (9), 1679 1684 (1961). Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity.
- 25. H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, Oxford University Press. 2nd ed. Chap. 3 (1959). *Conduction of the Heat in Solids.*
- 26. R.D. Cowan, J. Appl. Phys.. **32** (7), 1363 1370 (1961). Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures.
- 27. M. R. Spiegel, Makron Books. (2), 240 270 (1992). Manual de Fórmulas Métodos e Tabelas de Matemática.

- 28. W.J. Parker and R.J. Jenkins, Advanced Energy Conversion. 2, 87 103 (1962). *Thermal Conductivity Measurements on Bismuth Telluride in the Presence of a* 2MeV Electron Beam.
- 29. E.J. Kinast, Diss. Mestr. IF-UFRGS, (2000). Refinamento Estrutural com o Método de Rietveld: Implementação e Ensaios com o Programa FullProf.